Elena ALEXANDRESCU
Doina DĂNCIULESCU

CHIMIE ORGANICĂ
pentru liceu

Sinteze
Probleme
Teste

EDITURA LVS CREPUSCUL

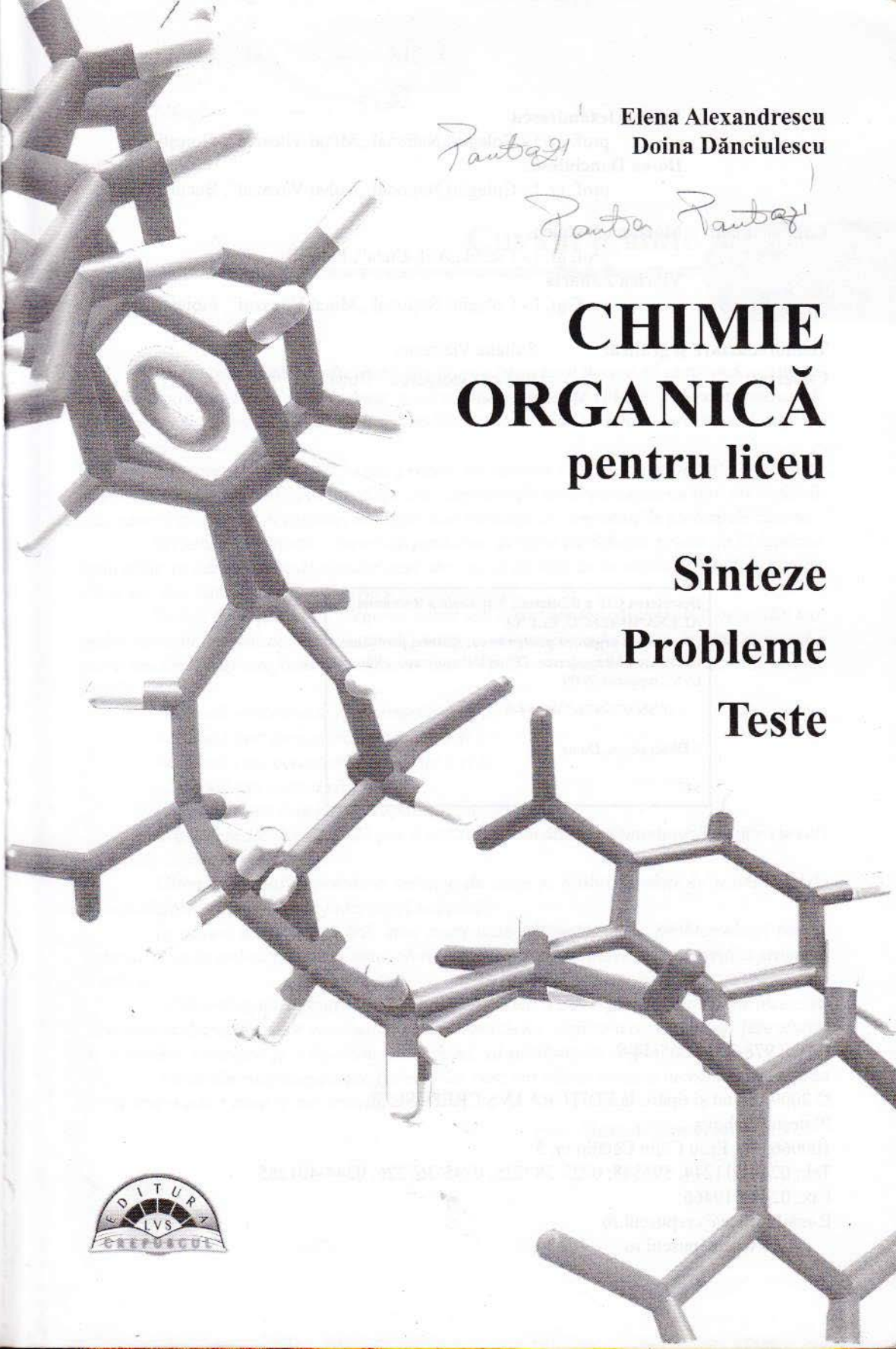
Elena Alexandrescu
Doina Dănciulescu

CHIMIE ORGANICĂ
pentru liceu

Sinteze

Probleme

Teste



EDITURA LVS CREPUSCUL

Autori: **Elena Alexandrescu**
prof. gr. I - Colegiul Național „Mihai Viteazul", Ploiești
Doina Danciulescu
prof. gr. I - Colegiul Național „Mihai Viteazul", București

Colaboratori: **Mariana Nedelcu**
prof. gr. I - Liceul „Al.I. Cuza", Ploiești
Viorica Zaharia
prof. gr. I - Colegiul Național „Mihai Viteazul", Ploiești

Tehnoredactare și grafică: Sultana Vizireanu
Coperta: Raluca Georgescu - Dona

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
ALEXANDRESCU, ELENA
Chimie organică pentru liceu: sinteze, probleme, teste/Elena Alexandrescu, Doina Dănciulescu - Ploiești: LVS Crepuscul, 2009

ISBN 978-973-7680-54-9

I. Dănciulescu, Doina

547

ISBN: 978-973-8265-54-9

© 2009, Editat și tipărit la EDITURA LVS CREPUSCUL
Ploiești, Prahova
100066, Str. Erou Călin Cătălin nr. 5
Tel.: 0244-511244, 595348, 0723-387225, 0745-367226, 0344-401285
Fax: 0244-519466
E-mail: office@crepuscul.ro
www.crepuscul.ro

$K_2Cr_2O_7 \longrightarrow 3[O]$

$2KMnO_4 \longrightarrow 5[O]$

Cuvânt înainte

Lucrarea de față se adresează elevilor de liceu care doresc să aprofundeze studiul chimiei organice și care se pregătesc pentru concursurile de chimie, pentru examenul de bacalaureat și pentru admiterea în învățământul superior, la facultățile care au ca disciplină de concurs chimia.

În secvența „Rețineți" sunt prezentate succint cele mai importante informații referitoare la compușii organici studiați. Sunt cuprinse și conținuturi care nu sunt prevăzute în programele de chimie în vigoare, dar care sunt întâlnite la concursurile școlare de chimie.

Secvența „Aplicații" cuprinde probleme și teste cu diferite grade de dificultate. Aplicațiile se adresează atât elevilor care doresc să se inițieze în studiul chimiei organice, cât și elevilor care se pregătesc pentru performanță.

Testele tip A presupun alegerea unuia sau a mai multor răspunsuri corecte din mai multe variante formulate. Testele tip B presupun alegerea unui singur răspuns corect din patru sau cinci variante formulate. Pentru testele tip C, notarea răspunsurilor corecte se face astfel:

- *A, dacă sunt corecte răspunsurile 1, 2, 3;*
- *B, dacă sunt corecte răspunsurile 1 și 3;*
- *C, dacă sunt corecte răspunsurile 2 și 4;*
- *D, dacă este corect răspunsul 4;*
- *E, dacă toate cele patru răspunsuri sunt corecte.*

Capitolele 19, 20, 21 și 22 pot fi utilizate la alcătuirea conținuturilor unor cursuri opționale de chimie - CDS.

Ultimul capitol cuprinde o selecție de teste și probleme date în ultimii ani la olimpiadele de chimie, fazele județene și naționale.

În ultima parte a lucrării, sunt prezentate răspunsurile la problemele și testele propuse și unele indicații de rezolvare, oferind elevilor prosibilitatea de a-și verifica propriile rezolvări.

„Chimie organică pentru liceu, sinteze, probleme, teste" reprezintă o modestă încercare de a pune la dispoziția celor interesați un instrument de lucru eficient care să încurajeze efortul de a înțelege structura și comportamentul chimic al substanțelor organice.

Autoarele mulțumesc anticipat elevilor care vor utiliza această lucrare în pregătirea lor și profesorilor care se vor orienta asupra ei.

prof. Elena Alexandrescu

CUPRINS

Cap. 1 Introducere în studiul chimiei organice 5
Cap. 2 Izomerie 19
Cap. 3 Alcani 32
Cap. 4 Alchene 49
Cap. 5 Alcadiene şi cauciucuri 65
Cap. 6 Alchine şi polimeri vinilici 78
Cap. 7 Arene 98
Cap. 8 Petrol. Combustibili şi carburanţi 117
Cap. 9 Compuşi halogenaţi 121
Cap. 10 Alcooli şi fenoli 137
Cap. 11 Amine şi nitroderivaţi 164
Cap. 12 Compuşi carbonilici 182
Cap. 13 Compuşi carboxilici şi derivaţii lor funcţionali 203
Cap. 14 Grăsimi şi acizi graşi 232
Cap. 15 Aminoacizi şi proteine 239
Cap. 16 Zaharide 255
Cap. 17 Acizi nucleici şi vitamine 274
Cap. 18 Compuşi organici de sinteză 280
Cap. 19 Analiza structurii compuşilor organici 293
Cap. 20 Efecte electronice şi mecanisme de reacţie 311
Cap. 21 Reacţii de reducere şi reacţii de oxidare 340
Cap. 22 Compuşi organici cu caracter acid şi cu caracter bazic 352
Denumirea compuşilor organici cu funţiuni mixte 363
Selecţie de teste şi probleme date la olimpiadele de chimie 364
Indicaţii şi răspunsuri 383

1 Introducere în studiul chimiei organice

Clasificarea compușilor organici

Schema 1.1.

Compuși organici

Hidrocarburi

• saturate		• nesaturate		• aromatice
• n-alcani	C_nH_{2n+2}	• alchene	C_nH_{2n}	• mononucleare
• izoalcani	C_nH_{2n+2}	• alcadiene	C_nH_{2n-2}	• polinucleare
• cicloalcani	C_nH_{2n}	• alchine	C_nH_{2n-2}	

Compuși organici cu funcțiuni simple

- **compuși halogenați** R—X (X = F, Cl, Br, I)
- **alcooli** R—OH
- **fenoli** Ar—OH
- **amine** R—NH_2
- **compuși carbonilici** → **aldehide** R—CH=O; **cetone** R—C(=O)—R
- **compuși carboxilici** R—COOH
- **derivați funcționali ai acizilor carboxilici** → **esteri** R—COO—R'; **halogenuri acide** R—COX; **anhidride** $(RCO)_2O$; **amide** R—$CONH_2$; **nitrili** R—C≡N

Compuși organici cu funcțiuni mixte

- **aminoacizi** R—CH(NH_2)—COOH
- **hidroxiacizi** R—CH(OH)—COOH
- **zaharide**
  - **aldoze** $CH_2OH-(CHOH)_n-CH=O$
  - **cetoze** $CH_2OH-C(=O)-(CHOH)_n-CH_2OH$

Legături covalente în compușii organici

• Legătura covalentă se realizează prin punere în comun de electroni neîmperechiați, adică prin întrepătrunderea a doi orbitali atomici monoelectronici, cu formarea unui orbital molecular de legătură. (vezi capitolul 20)

Exemplu: $H\bullet + \bullet\underset{\bullet\bullet}{\overset{\bullet\bullet}{Cl}}\!: \rightarrow H\!:\!\underset{\bullet\bullet}{\overset{\bullet\bullet}{Cl}}\!:$ sau $H\!-\!\underset{\bullet\bullet}{\overset{\bullet\bullet}{Cl}}\!:$

s *p* *orbital molecular (sp)*

• Orbitalul molecular σ se obține prin întrepătrunderea a doi orbitali atomici de-a lungul axei ce unește nucleele atomilor. Orbitalul molecular σ permite rotirea atomilor în jurul legăturii.

Exemple de orbitali σ:

σ (s,s) H–H | σ (p,s) H–Cl | σ (h,s) C–H | σ (h,h) C–C

h orbital hibrid

Orbital π

• Orbitalul molecular π se obține prin întrepătrunderea laterală a doi orbitali p cu axele paralele. Orbitalul molecular π nu permite rotirea atomilor în jurul legăturii.

• Stările de hibridizare ale atomilor de carbon sunt prezentate în tabelul 1.2. de la pagina 7.

• În tabelul 1.3. de la pagina 8 sunt prezentate informații importante referitoare la posibilitățile de legare a atomilor de C, H, O, X (halogeni), N în compușii organici.

Formulele compușilor organici

• Compoziția procentuală de masă, numită și ***formulă procentuală***, indică masa din fiecare element component care se află în 100 de unități de masă de substanță compusă.

De exemplu, compoziția procentuală de masă a acidului acetic este: 40% C, 6,66% H, 53,33% O și arată că în 100g de acid acetic se află 40g C, 6,66g H, 53,33g O.

• ***Formula moleculară*** arată cu ajutorul simbolurilor chimice și al indicilor compoziția unei molecule.

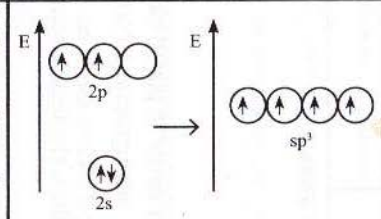
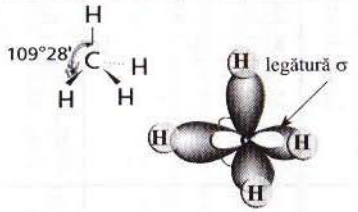
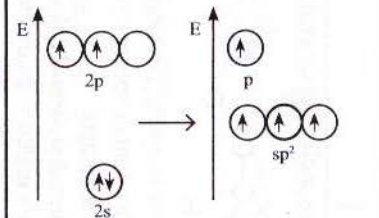
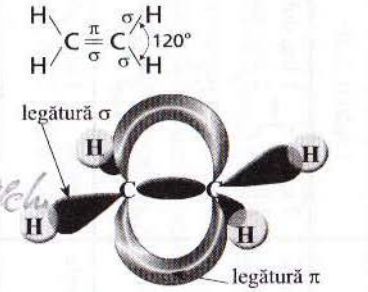
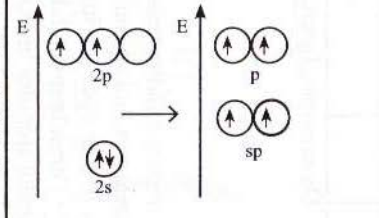
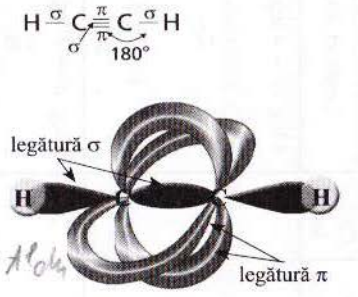
De exemplu, formula moleculară a acidului acetic este: $C_2H_4O_2$ și arată că o moleculă de acid acetic este formată din 2 atomi de carbon, 4 atomi de hidrogen și 2 atomi de oxigen.

• ***Formula brută*** indică raportul atomic în care se combină elementele componente ale unei substanțe. De exemplu, pentru acidul acetic raportul atomic C H O = 2:4:2 =1:2:1. Formula brută este CH_2O. Formula moleculară este un multiplu de numere întregi al formulei brute.

De exemplu: $C_2H_4O_2 = (CH_2O)_2$

• ***Formula structurală*** indică structura moleculei unei substanțe: elementele componente, succesiunea (aranjamentul) atomilor în moleculă, natura legăturilor dintre atomi (legături covalente simple, duble, triple) și orientarea atomilor în spațiu.

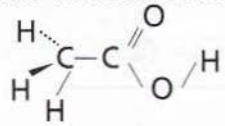
Tabelul 1.2. Stările de hibridizare sp^3, sp^2, sp la atomul de carbon

Starea de hibridizare	Starea de hibridizare la atomul de carbon	Concluzii	Structura unei substanțe cu atomi de carbon în starea de hibridizare considerată
Hibridizarea sp^3 constă în combinarea unui orbital s cu trei orbitali p, combinare din care rezultă patru orbitali hibrizi sp^3 care au: • formă: bilobală cu un lob extins; • energie: toți cei patru orbitali hibrizi sp^3 au aceeași energie, mai mare decât energia orbitalului s și mai mică decât energia orbitalilor p; • orientare: tetraedrică, unghiuri între axe de 109°28'.		Atomul de carbon hibridizat sp^3 posedă patru orbitali hibrizi sp^3 monoelectronici cu care realizează patru legături σ (patru legături simple).	
Hibridizarea sp^2 constă în combinarea unui orbital s cu doi orbitali p, combinare din care rezultă trei orbitali hibrizi sp^2, care au: • formă: bilobală cu un lob extins; • energie: cei trei orbitali sp^2 au aceeași energie, mai mare decât energia orbitalului s și mai mică decât energia orbitalilor p; • orientare: trigonală (orientarea a trei axe la distanțe maxime posibile). Axele orbitalilor sp^2 sunt coplanare, cu unghiuri între ele de 120°. Orbitalul p nehibridizat este orientat perpendicular pe planul axelor orbitalilor sp^2.		Atomul de carbon hibridizat sp^2 (Csp^2) posedă trei orbitali hibrizi sp^2 monoelectronici cu care realizează trei legături σ și un orbital p monoelectronic cu care realizează o legătură π. C sp^2 realizează o legătură dublă și două legături simple. Legătura dublă este formată dintr-o legătură σ și o legătură π. Axele legăturilor σ sunt coplanare și fac între ele unghiuri de 120°. Planul legăturii π este perpendicular pe planul axelor legăturilor σ.	
Hibridizarea sp constă în combinarea unui orbital s cu un orbital p, combinare din care rezultă doi orbitali hibrizi sp, care au: • formă: bilobală cu un lob extins; • energie: cei doi orbitali sp au aceeași energie, mai mare decât energia orbitalului s și mai mică decât energia orbitalilor p; • orientare: diagonală (orientarea a două axe la distanțe maxime posibile), unghiuri între axe de 180°. Cei doi orbitali p nehibridizați sunt orientați perpendicular între ei și perpendicular pe axa orbitalilor hibrizi sp.		Atomul de carbon hibridizat sp (Csp) posedă doi orbitali hibrizi sp monoelectronici cu care realizează două legături σ și doi orbitali p monoelectronici cu care realizează două legături π. C sp realizează o legătură triplă și o legătură simplă sau două legături duble. Tripla legătură este formată dintr-o legătură σ și două legături π. Axele legăturilor σ sunt coliniare, unghiul dintre ele este de 180°. Planele legăturilor π sunt perpendiculare între ele și au ca intersecție axa legăturilor σ.	

Tabelul 1.3.

Elementul	Covalența	Legături simple	Legături duble	Legături triple
C	4	4 leg. σ → 4 leg. simple sp^3	3 leg. σ + 1 leg. π → 1 leg. dublă + 2 leg. simple sp^2	2 leg. σ + 2 leg. π → 1 leg. triplă + 1 leg. simplă $-C\equiv$; 2 leg. duble $=C=$ sp
N	3	3 leg. σ → 3 leg. simple sp^3	2 leg. σ + 1 leg. π → 1 leg. dublă + 1 leg. simplă sp^2	1 leg. σ + 2 leg. π → 1 leg. triplă $\equiv N:$ sp
O	2	2 leg. σ → 2 leg. simple sp^3	1 leg. σ + 1 leg. π → 1 leg. dublă	—
X	1	1 leg. σ → 1 leg. simplă	—	—
H	1	1 leg. σ → 1 leg. simplă $-H$	—	—

De exemplu, formula structurală a moleculei de acid acetic este:

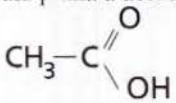


Pentru a indica orientarea atomilor în spațiu, covalențele orientate în planul hârtiei sunt reprezentate prin linii obișnuite, covalențele orientate spre privitor cu linii îngroșate, iar covalențele orientate în plan opus privitorului cu linii întrerupte.

• Formula structurală restrânsă, numită și ***formulă plană***, indică: elementele componente, aranjamentul atomilor în moleculă și natura legăturii dintre atomi.

În formula plană, nu sunt indicate covalențele simple hidrogen - nemetal.

De exemplu, formula plană a acidului acetic este:

 sau CH_3-COOH.

Identificarea unei substanțe organice

• Prima etapă este analiza elementală care constă în identificarea și dozarea elementelor componente (vezi capitolul 19). Rezultatul analizei elementale este formula procentuală.

De exemplu, rezultatul analizei elementale a unei substanțe organice A este: 40% C, 6,66% H și 53,33% O sau raportul de masă C:H:O = 40/6,66 : 6,66/6,66 : 53,33/6,66 = 6:1:8.

• Din formula procentuală sau din raportul de masă se poate determina formula brută printr-un demers care cuprinde mai multe etape:

- se calculează numărul de moli de atomi din fiecare element conform relației: $\nu = \frac{m}{\mu}$;

- se calculează un raport mai simplu între numărul de moli împărțind rezultatele la cel mai mic dintre ele;

- raportul determinat este și raportul atomic în care se combină elementele, în funcție de care se stabilește formula brută a substanței analizate.

De exemplu, pentru substanța A, calculele sunt:

A_C=12, μ_C=12 g/mol; A_H=1, μ_H=1 g/mol; A_O=16, μ_O=16 g/mol.

$\nu_C = \frac{40g}{12g/mol} = 3,33$ moli		1 mol C		1 atom C	
$\nu_H = \frac{6,66g}{1g/mol} = 6,66$ moli	: 3,33	2 moli H	sau	2 atomi H	formula brută: CH_2O sau $(CH_2O)_n$
$\nu_O = \frac{53,33g}{16g/mol} = 3,33$ moli		1 mol O		1 atom O	

• Din formula brută se poate determina formula moleculară, cunoscând și alte date despre substanța organică analizată (masa moleculară, densitatea pentru substanțele gazoase etc.).

De exemplu, despre substanța A se cunoaște că are masa moleculară M = 60, de unde rezultă: $M_{(CH_2O)_n}$= 60, (12 + 2•1 + 16)n = 60, rezultă n = 2 și formula moleculară $C_2H_4O_2$.

• Ultima etapă este determinarea formulei structurale. Această etapă presupune analize fizico - chimice complexe.

Masa molară a substanțelor gazoase poate fi determinată din:

• densitatea în c.n.: $\rho^0 = \frac{\mu}{V^0m} \Rightarrow \mu = \rho^0 V^0 m$;

• densitatea la temperatura T și presiunea p: $\rho = \frac{\mu p}{RT} \Rightarrow \mu = \frac{\rho RT}{p}$;

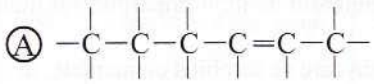
• densitatea relativă față de un alt gaz: $d = \frac{\mu_1}{\mu_2} \Rightarrow \mu_1 = d\mu_2$ ($d_{N_2} = \frac{\mu}{28}$; $d_{aer} = \frac{\mu}{28,9}$).

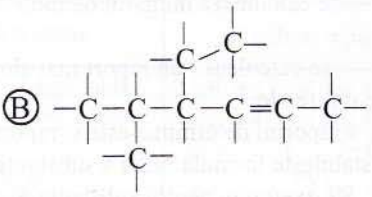
Masa molară medie ($\bar{\mu}$) a unui amestec se calculează după relația: $\bar{\mu} = X_1 \cdot \mu_1 + X_2 \cdot \mu_2 + \ldots$ unde X_i (fracția molară a componentului i) $= \frac{\nu_i}{\nu_1 + \nu_2 + \ldots}$

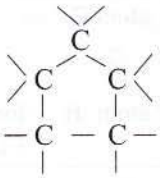
Catene de atomi de carbon

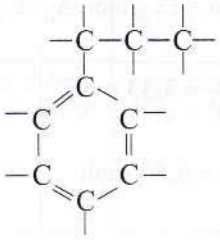
- **Catene de atomi de carbon**
  - **Catene aciclice (deschise)**
    - **liniare** Ex: A
    - **ramificate** Ex: B
  - **Catene ciclice (închise)**
    - **simple** Ex: C
    - **cu catenă laterală** Ex: D

Exemple:

Ⓐ 

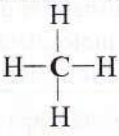
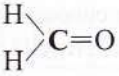
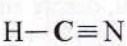
Ⓑ 

Ⓒ 

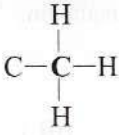
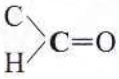
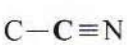
Ⓓ 

Natura atomilor de carbon

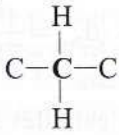
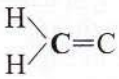
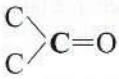
• **Carbon nular** - toate cele patru covalențe sunt realizate cu atomi ai altor elemente.

Exemple:   

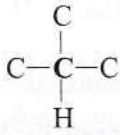
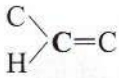
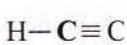
• **Carbon primar** - o covalență este realizată cu alt atom de carbon, iar celelalte trei cu atomi ai altor elemente.

Exemple:   

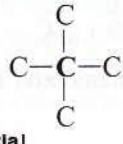
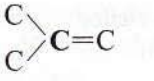
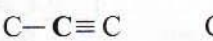
• **Carbon secundar** - două covalențe sunt realizate cu atomi de carbon și două cu atomi ai altor elemente.

Exemple:   

• **Carbon terțiar** - trei covalențe sunt realizate cu atomi de carbon și una cu un atom al altui element.

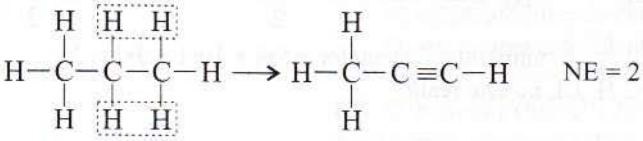
Exemple:   

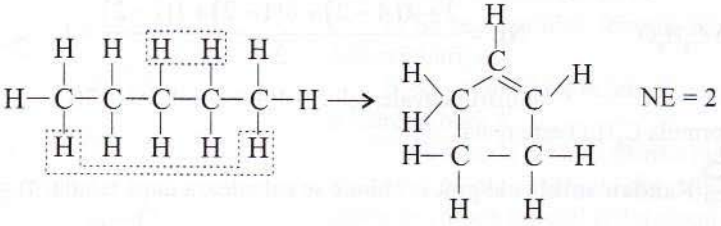
• **Carbon cuaternar** - toate cele patru covalențe sunt realizate cu atomi de carbon.

Exemple:   

Nesaturarea echivalentă (NE) a unui compus organic indică numărul de perechi de atomi de hidrogen îndepărtați din compusul care are numai covalențe σ și catenă aciclică pentru a obține compusul considerat.

Exemple:





• NE se calculează conform formulei: $NE = \frac{2+\sum a(n-2)}{2}$

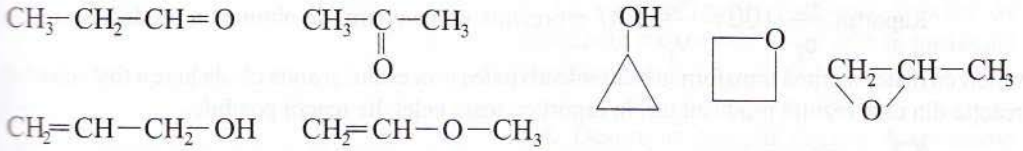
unde: a = numărul de atomi ai unui element dintr-o moleculă de compus organic;
n = valența elementului.

Dacă: NE = 0, compusul organic are numai legături σ și catenă aciclică;
NE = *x* (*x* = 1, 2, 3 etc.), compusul organic poate conține *x* legături π sau *x* cicluri sau *y* legături π și *x*-*y* cicluri.

De exemplu, pentru un compus organic cu formula moleculară C_3H_6O, NE este:

$$NE = \frac{2+3(4-2)+6(1-2)+1(2-2)}{2} = 1$$

Compusul organic poate conține o legătură π sau un ciclu saturat și poate avea una dintre următoarele structuri:



• Pentru un compus organic de forma $C_aH_bO_cN_dX_eS_f$, unde X = F, Cl, Br, I, nesaturarea echivalentă se poate calcula și după relația:

$$NE = \frac{2+2a-b+d-e}{2}$$

De exemplu, pentru un compus organic cu formula moleculară $C_6H_4O_2NCl$, unde a=6, b=4, c=2, d=1, e=1, NE este:

$$NE = \frac{2+2\cdot 6-4+1-1}{2} = 5$$

Pentru a verifica dacă o formulă moleculară reprezintă un compus organic real, se folosesc următoarele criterii:

- NE trebuie să fie un număr întreg pozitiv (NE=0, 1, 2 etc.);

- suma tuturor covalențelor elementelor dintr-o moleculă trebuie să fie un număr par.

Exemple:

a) $C_5H_{10}Cl_3$ $\quad NE = \frac{2+5(4-2)+10(1-2)+3(1-2)}{2} = -\frac{3}{2}$

numărul covalențelor = 5•4 + 10•1 + 3•1 = 33

Formula $C_5H_{10}Cl_3$ nu este reală.

b) C_4H_8O $\quad NE = \frac{2+4(4-2)+8(1-2)+1(1-2)}{2} = 1$

numărul covalențelor = 4•4 + 8•1 + 2•1 = 26

Formula C_4H_8O este reală.

Randamentul unui proces chimic se calculează după relația: $\eta = \frac{C_u}{C_c} \cdot 100$, unde:

C_u (cantitatea utilă) = cantitatea (masă, număr de moli, volum) de reactant care se transformă în produsul de reacție util sau cantitatea de produs de reacție util obținută;

C_c (cantitatea consumată) = cantitatea de reactant introdusă în proces sau cantitatea de produs de reacție care ar trebui să se obțină dacă toată cantitatea de reactant introdusă în reacție se consumă.

Conversia utilă (c_u) și **conversia totală** (c_t) se calculează după relațiile; $c_u = \frac{\nu_u}{\nu} \cdot 100$, $c_t = \frac{\nu_t}{\nu} \cdot 100$, unde:

ν = numărul de moli de materie primă introdusă în proces;

ν_u = numărul de moli de materie primă transformată în produs util;

ν_t = numărul de moli de materie primă total transformată în produs util (ν_u) și în produs secundar (ν_s).

Raportul $\frac{c_u}{c_t} \cdot 100 = \frac{\nu_u}{\nu_t} \cdot 100$ reprezintă randamentul de obținere a produsului util în raport cu materia primă transformată sau selectivitatea procesului și arată cât de bine a fost selectată reacția din care rezultă produsul util în raport cu toate celelalte reacții posibile.

• **Echivalentul gram de oxido-reducere** reprezintă cantitatea exprimată în grame de agent oxidant sau reducător care, după caz, acceptă sau cedează N_A electroni.

$E_g = \frac{\mu}{x}$ unde x = ΔNO (variația numărului de oxidare corespunzător unei molecule).

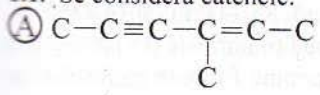
Exemple: $E_{g(KMnO_4)} = \frac{\mu}{3}$ ($Mn^{+7} \xrightarrow{+3e^-} Mn^{+4}$), $E_{g(KMnO_4)} = \frac{\mu}{5}$ ($Mn^{+7} \xrightarrow{+5e^-} Mn^{+2}$),

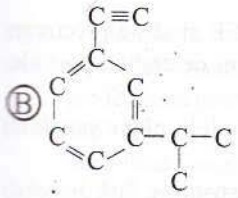
$E_{g(K_2Cr_2O_7)} = \frac{\mu}{6}$ ($2Cr^{+6} \xrightarrow{+6e^-} 2Cr^{+3}$)

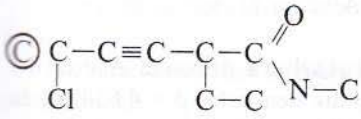
• **Concentrația normală** (c_N) indică numărul de echivalenți - gram (e) de solut dintr-un litru de soluție. $c_N = \frac{e}{V_s} = \frac{\nu \cdot x}{V_s}$

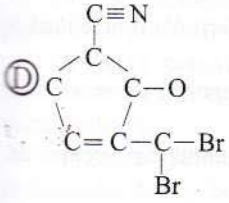
PROBLEME

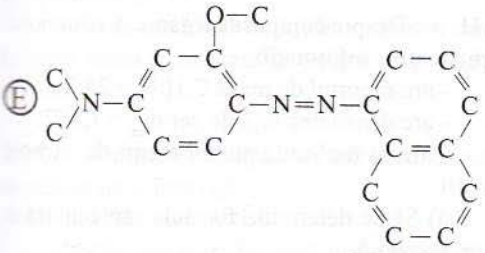
1.1. Se consideră catenele:

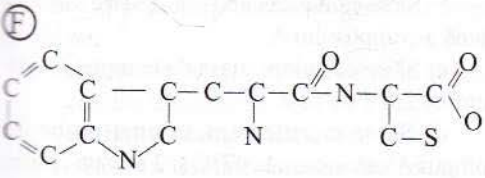
Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

Ⓔ 

Ⓕ 

Să se scrie formulele plane ale compuşilor organici cu aceste catene, completând cu hidrogen. Pentru fiecare compus organic, să se determine:

a) formula moleculară;

b) compoziţia procentuală de masă (formula procentuală);

c) numărul de covalenţe σ şi numărul de covalenţe π;

d) stările de hibridizare ale atomilor de carbon;

e) natura atomilor de carbon;

f) nesaturarea echivalentă (NE).

1.2. O hidrocarbură A, cu masa molară μ=86 g/mol, conţine 83,72% C.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A.

b) Să se calculeze nesaturarea echivalentă a hidrocarburii A.

c) Să se scrie formula plană a hidrocarburii A, ştiind că are molecula formată din patru atomi de carbon primari şi doi atomi de carbon terţiari.

d) Să se precizeze tipul catenei şi starea de hibridizare a atomilor de carbon din hidrocarbura A.

1.3. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informaţii:

- are compoziţia procentuală de masă: 41,096% C, 6,849% H, 32,876% O, 19,178%N;
- molecula este formată din 20 de atomi.

a) Să se determine formula moleculară a compusului A.

b) Să se calculeze nesaturarea echivalentă şi să se precizeze numărul maxim de covalenţe π care s-ar putea afla în molecula compusului A.

1.4. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informaţii:

- are raportul de masă C : H : N : O = 72:5:14:8;
- are masa moleculară relativă M=198.

a) Să se determine formula moleculară a compusului A.

b) Să se calculeze nesaturarea echivalentă şi să se precizeze numărul de legături π din molecula compusului A, ştiind că acesta este un compus biciclic.

1.5. Un compus organic A cu formula brută $C_nH_{2n}O$ conţine 69,76% C.

a) Să se determine formula moleculară a compusului A.

b) Să se calculeze nesaturarea echivalentă a compusului A.

c) Să se scrie formula plană a compusului A, știind că are catenă de atomi de carbon ciclică simplă și să se precizeze starea de hibridizare a atomilor de carbon.

1.6. În urma arderii a 12g de hidrocarbură A au rezultat 39,6g de CO_2.

a) Să se determine formula brută a hidrocarburii A.

b) Să se calculeze conținutul în hidrogen al hidrocarburii A, exprimat în procente de masă.

c) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A, știind că are molecula formată din 7 atomi.

d) Să se calculeze NE a hidrocarburii A.

e) Să se scrie formula plană a hidrocarburii A, știind că are în moleculă atomi de carbon hibridizați sp și sp^2.

1.7. Prin descompunerea a 5 moli de substanță organică A, ce conține carbon, oxigen și hidrogen, s-au obținut 220g de CO_2 și 10g de H_2.

a) Să se determine formula moleculară a substanței A.

b) Să se calculeze NE și să se precizeze numărul de legături π din moleculă.

c) Să se calculeze masa de oxigen care se află în 184g de substanță A.

1.8. S-a supus analizei o probă cu masa de 2,54g dintr-un compus organic A cu formula moleculară de tipul $C_xH_yCl_2$ și s-au obținut 5,74g AgCl (vezi capitolul 19).

a) Să se determine masa molară a compusului A.

b) Să se determine formula moleculară a compusului A, știind că numărul atomilor de hidrogen din molecula compusului A este de două ori mai mare decât numărul atomilor de carbon.

c) Să se calculeze masa de compus A care conține 8 kmoli de atomi de carbon.

1.9. Hidrocarbura gazoasă A are compoziția procentuală de masă: 85,741% C și 14,286% H și densitatea în condiții normale ρ^0=1,875g/L.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A.

b) Să se calculeze NE și să se precizeze tipurile de catene de atomi de carbon posibile pentru hidrocarbura A.

c) Să se scrie formulele plane posibile pentru hidrocarbura A.

d) Să se calculeze densitatea față de aer a hidrocarburii A.

1.10. Hidrocarbura gazoasă A conține 17,241% H și are densitatea ρ = 4,834 g/L la 4,1 atm și 327°C.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A.

b) Să se calculeze raportul de masă C:H din hidrocarbura A.

c) Să se calculeze volumul (c.n.) ocupat de 290 kg de hidrocarbură A.

1.11. Despre compusul organic A se cunosc următoarele informații:

- are raportul de masă C:H:N = 24:7:14;
- are densitatea față de aer d_{aer} = 1,557;
- are în moleculă numai atomi de carbon nulari.

a) Să se determine formula moleculară a compusului A.

b) Să se calculeze NE și să se scrie formula plană a compusului A.

c) Să se calculeze masa de compus A care conține 2,8 g de azot.

d) Să se calculeze masa unei probe de compus A care ocupă la 47°C și 2 atm un volum de 1312 L.

1.12. Prin arderea unui mol de hidrocarbură A rezultă 12,3 L CO_2 măsurați la 27°C și 6 atm și 54 g H_2O.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A.

b) Să se calculeze compoziția procentuală de masă a hidrocarburii A.

c) Să se calculeze densitatea în condiții normale (ρ^0) a hidrocarburii A.

d) Să se calculeze masa unei probe de hidrocarbură A care ocupă în condiții normale un volum de 56 m^3.

1.13. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:

- are formula procentuală: 60% C, 13,33% H, 26,66% O;
- densitatea vaporilor compusului A față de CO_2 este $d_{CO_2} = 1,3636$;
- are în moleculă un atom de carbon nular.

a) Să se determine formula moleculară a compusului A.

b) Să se calculeze NE și să se scrie formula plană a compusului A.

c) Să se precizeze tipul și starea de hibridizare a atomilor de carbon din molecula compusului A.

d) Să se calculeze densitatea vaporilor compusului A la presiunea de 1900 mmHg și temperatura de 77°C.

e) Să se calculeze masa de compus A care conține aceeași cantitate de oxigen ca și 17,6g de CO_2.

1.14. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:

- are NE = 3;
- molecula este formată dintr-un număr egal de atomi de carbon și hidrogen și un atom de oxigen;
- toți atomii de carbon sunt hibridizați sp^2;
- conține 23,53% O;
- are heterocatenă ciclică.

a) Să se determine formula moleculară a compusului A.

b) Să se scrie formula plană a compusului A.

c) Să se precizeze: numărul de legături σ, numărul de legături π, numărul de electroni π, numărul de electroni neparticipanți la legătură din molecula compusului A.

d) Să se precizeze tipul atomilor de carbon din molecula compusului A.

e) Să se calculeze masa de carbon din 3moli de compus A.

1.15. O probă dintr-o hidrocarbură A cu masa de 21 g ocupă la 127°C și 4,1 atm un volum de 4L. Prin arderea unei probe identice cu prima se obțin 66g de CO_2 și 27g de H_2O. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A.

1.16. Prin combustia în oxigen a unei probe cu masa de 29,6 g dintr-un compus organic A s-au obșinut: 800 mmoli de CO_2, 14,4g de H_2O și 4,48 L (c.n.) de N_2. Să se determine următoarele formule ale compusului organic A:

a) formula brută;

b) formula procentuală;

c) formula moleculară, știind că pentru combustia unui mol de compus organic A sunt necesari 4 moli de oxigen.

1.17. Prin arderea în oxigen a unei probe cu masa de 69,2g dintr-un compus organic A s-au obținut: 53,76L (c.n.) de CO_2, 25,2g de H_2O, 200 mmoli de N_2 și 0,328L de SO_2 măsurați la 17°C și 29 atm. Știind că diferența dintre masa amestecului rezultat din arderea unui mol de compus A în cantitatea stoechiometrică de oxigen și masa molară a compusului A este de 232, să se determine:

a) formula moleculară;

b) formula procentuală;

c) volumul (c.n.) de oxigen necesar arderii probei.

1.18. Într-un recipient pentru gaze cu volumul de 41L este depozitată o hidrocarbură. La temperatura de 27°C, presiunea în recipient este de 6 atm. După ce se scot din recipient 232g de hidrocarbură, presiunea scade la 3,6 atm. Dioxidul de carbon rezultat din arderea probei de hidrocarbură scoase din recipient este reținut în apă de var, când se separă 1600g de precipitat (vezi pagina 293). Să se determine:

a) formula moleculară a hidrocarburii;

b) volumul (c.n.) de aer cu 20% O_2 necesar arderii probei de hidrocarbură;

c) densitatea hidrocarburii rămase în recipient;

d) densitatea hidrocarburii față de aer.

1.19. O probă dintr-o hidrocarbură gazoasă se află într-un recipient cu volumul de 6,6L la 57°C și 1558 mm Hg. După arderea probei cu cantitatea stoechiometrică de aer (20% O_2) și condensarea vaporilor de apă se obțin 257,6L (c.n.) amestec gazos cu densitatea relativă în raport cu aerul d_{aer}=1,041. Să se determine formula moleculară a hidrocarburii și masa de hidrocarbură supusă arderii.

1.20. O probă cu masa de 2,2g dintr-o substanță organică este amestecată cu oxid de cupru și încălzită puternic într-o instalație specială (vezi capitolul 19). Gazele rezultate din combustie sunt trecute prin două vase spălătoare, conținând primul H_2SO_4 și al doilea NaOH. Masa primului vas crește cu 1,08g, iar masa celui de-al doilea cu 5,28g. Să se determine compoziția procentuală de masă a substanței analizate.

1.21. Despre un compus organic cu halogen se cunosc următoarele date:

- raportul de masă C:H=9:1;
- masa molară a compusului halogenat este de 4,5 ori mai mare decât masa unui mol de atomi de halogen;
- prin tratarea cu $AgNO_3$ a soluției rezultate din mineralizarea cu sodiu a 3,6g de compus halogenat, s-au separat 7,52g de precipitat alb-gălbui care se închide la culoare în prezența luminii (vezi capitolul 19).

Să se determine formula moleculară a compusului halogenat.

1.22. Analiza unui aminoacid separat dintr-o proteină conduce la următoarele rezultate (vezi capitolul 19):

- prin barbotarea gazelor rezultate din combustia a 2,42g de aminoacid prin două vase spălătoare, conținând unul acid sulfuric concentrat și celălalt soluție de hidroxid de potasiu, masele celor două vase cresc cu 1,26g și respectiv cu 3,92g;
- prin mineralizarea cu sodiu a unei probe de aminoacid identice cu aceea supusă combustiei și tratarea soluției rezultate cu $(CH_3COO)_2Pb$ se obțin 4,78g de precipitat de culoare neagră;
- raportul de masă S:N din aminoacidul analizat este S:N = 16:7;
- este un aminoacid monocarboxilic și are doi atomi de oxigen în moleculă.

Să se determine formula moleculară a aminoacidului.

1.23. Au fost analizate mai multe probe dintr-o substanță organică despre care se știe că are în moleculă un singur atom de azot. Rezultatele a trei analize sunt prezentate în continuare. Să se analizeze aceste rezultate și să se indice care analiză a fost corect executată.

a) Formula procentuală este: 64,86% C, 16,21% H, 18,91% N.

b) Prin combustia a 150g de substanță organică au rezultat: 352g de CO_2, 234g de H_2O și 22,4L (c.n.) de N_2.

c) Raportul de masă C:H:N = 5,(3):1:1,(5).

1.24. Să se determine formula plană pentru fiecare dintre următoarele hidrocarburi:

a) hidrocarburile A și B care au 4 atomi de carbon în moleculă, NE=1 și toți atomii de carbon în stare de hibridizare sp^3;

b) hidrocarbura C care are NE=1 și toți atomii de carbon în stare de hibridizare sp^2;

c) hidrocarbura D care are NE=2, doi atomi de carbon hibridizați sp^2 și unul hibridizat sp^3;

d) hidrocarbura E care are NE=2, doi atomi de carbon hibridizați sp^3 și doi hibridizați sp^2, dintre care unul este cuaternar.

Teste tip A

1.25. Să se aleagă afirmațiile corecte referitoare la hidrocarburile cu formula moleculară C_4H_6.

A) Au NE=2 și catenă aciclică ramificată.

B) Au NE=2 și catenă aciclică liniară.

C) Au NE=1 și toți atomii de carbon în stare de hibridizare sp^3.

D) Au NE=2, catenă ciclică și o legătură dublă.

E) Pot conține în moleculă atomi de carbon în una dintre următoarele situații:

- hibridizați sp și sp^3;
- hibridizați sp^2;
- hibridizați sp, sp^2 și sp^3;
- hibridizați sp^2 și sp^3.

1.26. Să se aleagă afirmațiile corecte referitoare la compușii organici cu formula generală $C_nH_{2n+2}O$.

A) Au NE=0 și catene aciclice liniare sau ramificate.

B) Au NE=1 și catene saturate ciclice.

C) Au în moleculă numai atomi de carbon hibridizați sp^3.

D) Au în moleculă 3n+2 legături σ.

E) Niciun compus cu această formulă generală nu poate avea moleculele asociate prin legături de hidrogen.

1.27. Să se aleagă afirmațiile corecte referitoare la hidrocarburile cu formulele moleculare: C_7H_8, C_8H_{10} și C_9H_{12} care au 6 electroni π în moleculă.

A) Au NE=4.

B) Nu pot avea catene aciclice.

C) Pot avea catene ciclice cu catenă laterală.

D) Au formula generală C_nH_{2n-6}.

E) Formulele moleculare nu sunt corecte și nu reprezintă compuși reali.

1.28. Să se aleagă afirmațiile incorecte referitoare la hidrocarburile cu formula moleculară C_5H_8.

A) Au NE=2.

B) Pot avea numai catene aciclice.

C) Pot avea în moleculă numai atomi de carbon hibridizați sp^2 și sp^3.

D) Sunt hidrocarburi cu formula moleculară C_5H_8 care au în moleculă atomi de carbon hibridizați: sp^3, sp^2 și sp.

E) Pot avea numai catene ciclice.

Teste tip B

1.29. Pentru arderea a 2 moli de hidrocarbură ce conține 85,714 % C se consumă 268,8 L (c.n.) de O_2. Formula moleculară a hidrocarburii este:

A) CH_4; B) C_2H_6; C) C_3H_6;
D) C_4H_8; E) C_4H_{10}.

1.30. Compusul organic cu compoziția exprimată prin raportul de masă C:H:O = 6:1:4 are densitatea vaporilor în c.n. ρ°=1,964 g/L. Formula moleculară a compusului este:

A) CH_4O; B) C_2H_4O; C) CH_2O;
D) C_2H_6O; E) C_3H_6O.

1.31. Se consideră hidrocarbura A care conține 16,66% H, procente de masă și care are în molecula sa numărul maxim de atomi de carbon primari. O probă din hidrocarbura A cu masa de 0,288g ocupă la 127°C și 760 mmHg volumul de 131,2 mL.

Hidrocarbura A este:

A) CH_3-CH_3 B) $CH_3-CH_2-CH_3$

C) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

D) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$ E) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$

1.32. S-a adăugat $AgNO_3$ la soluția obținută prin mineralizarea a 21,3 g de compus halogenat și s-au obținut 35,25 g de precipitat galben care nu se dizolvă în NH_3 (vezi capitolul 19). Conținutul în halogen al substanței este:

A) 55,26%; B) 89,436%;
C) 67,292%; D) 91,314%;
E) 85,637%.

1.33. O probă cu masa de 15,5 g, ce conține 0,25 moli, de substanță X formează la ardere 11,2 L (c.n.) de CO_2 și 13,5 g de H_2O. Substanța X conține 51,612% S. Formula moleculară a substanței X este:

A) C_2H_6S; B) C_3H_8S;
C) C_2H_6OS; D) C_3H_6; E) C_4H_8O.

1.34. Electronii neparticipanți ai azotului în compusul $CH_3C{\equiv}N$ se află în orbital:

A) s; B) sp^3; C) sp^2;
D) sp; E) p.

1.35. Într-un recipient închis se află o cantitate de hidrocarbură gazoasă cu NE=1 și cantitatea de aer cu 20% O_2, procente de volum, stoechiometric necesară arderii hidrocarburii. Raportul dintre masa molară medie a amestecului înainte de combustie și masa molară medie a amestecului după combustie este 1,02125. Știind că hidrocarbura se consumă total și că apa este în stare de vapori, hidrocarbura supusă arderii este:

A) C_3H_8; B) C_3H_6; C) C_3H_4;
D) C_2H_6; E) C_4H_8.

1.36. Un amestec echimolecular format din două hidrocarburi gazoase A și B, care au în moleculă același număr de atomi de carbon, are densitatea ρ=1,558 g/L la temperatura de -10°C și presiunea de 81060 Pa. Știind că hidrocarbura A are NE=0, iar hidrocarbura B are NE=2, hidrocarburile A și B sunt:

A) C_4H_{10}, C_4H_6; B) C_6H_{14}, C_6H_{10};
C) C_3H_8, C_3H_4; D) C_2H_6, C_2H_2;
E) nici un răspuns corect.

Teste tip

1.37. Atomii de carbon hibridizați sp pot fi:

1. primari; 2. terțiari;
3. cuaternari; 4. nulari.

1.38. Sunt reale formulele chimice:

1. $C_8H_8O_3$; 2. $C_4H_{10}OCl_2$;
3. C_6H_7N; 4. $C_3H_{10}N$.

1.39. Pentru compusul $C_3H_xCl_2$ sunt posibile următoarele formule moleculare:

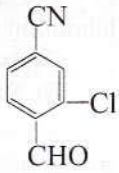
1. $C_3H_6Cl_2$; 2. $C_3H_4Cl_2$;
3. $C_3H_2Cl_2$; 4. $C_3H_8Cl_2$.

1.40. În compusul C_3H_4 pot exista:

1. doar legături multiple;
2. o legătură triplă;
3. numai atomi de carbon hibridizați sp^2;
4. două legături duble.

1.41. Referitor la compusul cu formula plană alăturată sunt corecte afirmațiile:

1. conține 12 electroni π;
2. raportul dintre numărul de electroni π și numărul de electroni neparticipanți la legătură are valoarea 1;
3. conține 7 atomi de carbon hibridizați sp^2;
4. are N.E.=7.



1.42. Compușii cu formula moleculară C_4H_8 care au caracter saturat conțin:

1. numai atomi de carbon hibridizați sp^3;
2. atomi de carbon hibridizați sp^2 și sp^3;
3. atomi de carbon primari, secundari și terțiari;
4. legături multiple.

1.43. Referitor la compusul organic cu formula moleculară C_3H_4 sunt corecte afirmațiile:

1. poate avea în moleculă 1 sau 2 atomi de carbon hibridizați sp;
2. are numai catenă aciclică nesaturată;
3. atomii de carbon sunt coliniari;
4. are în moleculă 4 electroni π.

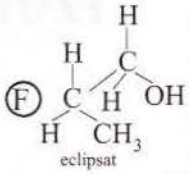
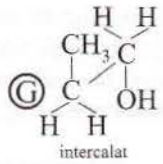
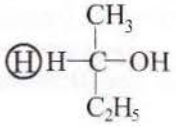
2 Izomerie

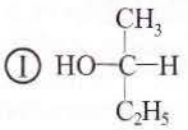
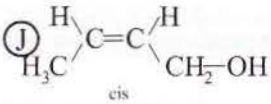
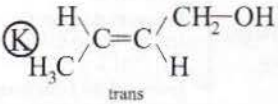
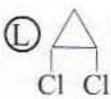
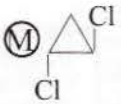
Definiție și clasificare

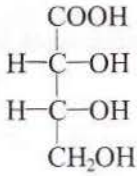
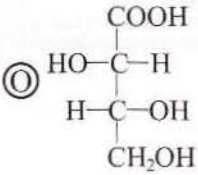
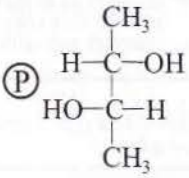
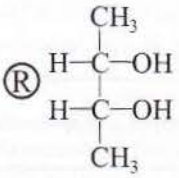
Izomeri
Substanțe care au aceeași formulă moleculară și proprietăți diferite pentru că au structuri chimice diferite

- **Izomeri de constituție**
  Izomeri în care atomii au conectivități diferite.
  - **Izomeri de catenă**
    Izomeri care diferă prin aranjamentul atomilor de carbon în catenă. Ex: A și B.
  - **Izomeri de poziție**
    Izomeri care diferă prin poziția unei grupe funcționale în catenă. Ex: B și C.
  - **Izomeri de funcțiune**
    Izomeri care conțin în moleculă grupe funcționale diferite și care aparțin unor clase de substanțe diferite. Ex: A și D.
  - **Izomeri de compensație**
    Izomeri care conțin în moleculă aceeași grupă funcțională și diferă prin mărimea radicalilor hidrocarbonați legați de grupa funcțională. Ex: D și E.
- **Stereoizomeri**
  Izomeri în care atomii au aceleași conectivități, dar diferă prin orientarea atomilor în spațiu.
  - **Izomeri de conformație**
    Stereoizomeri care pot trece unul în celălalt prin rotirea atomilor în jurul unei legături simple din moleculă. Ex: F și G.
  - **Enantiomeri**
    Stereoizomeri nesuperpozabili care se află unul față de celălalt în relația obiect - imaginea sa în oglindă. Ex: H și I.
  - **Izomeri de configurație**
    Stereoizomeri care se disting prin modul diferit de orientare a atomilor față de un element structural rigid (centru sau plan) și a căror interconversie presupune desfacerea și refacerea unor legături.
    - **Izomeri geometrici**
      Stereoizomeri care prezintă aranjamente diferite ale atomilor față de un plan al moleculei. Ex: J și K, L și M.
    - **Diastereoizomeri**
      Stereoizomeri în care distanțele dintre atomii nelegați direct între ei diferă de la un izomer la altul. Nu se găsesc unul față de celălalt în relația obiect - imagine în oglindă.
      - **Izomeri polichirali**
        Diastereoizomeri cu mai multe centre de chiralitate. Ex: N și O, P și R.

Ⓐ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ Ⓑ $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3$ Ⓒ $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_3$ Ⓓ $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$

Ⓔ $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ Ⓕ  eclipsat Ⓖ  intercalat Ⓗ 

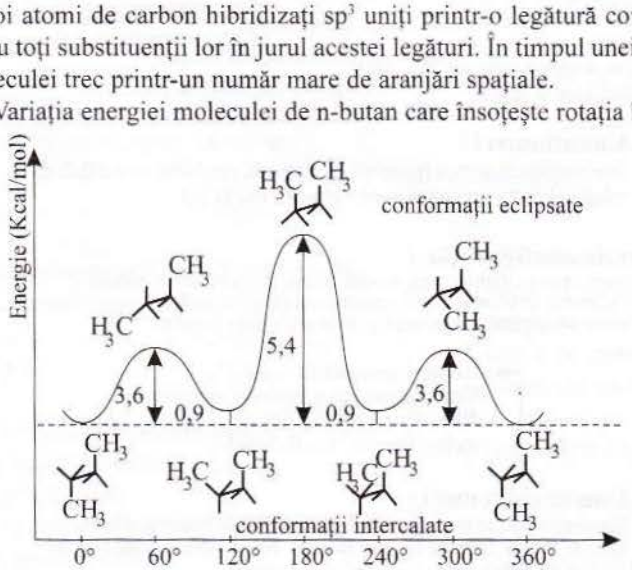
Ⓘ  Ⓙ  cis Ⓚ  trans Ⓛ  Ⓜ 

Ⓝ  Ⓞ  Ⓟ  Ⓡ  mezoformă

Izomeri de conformație

Doi atomi de carbon hibridizați sp^3 uniți printr-o legătură covalentă simplă se pot roti împreună cu toți substituenții lor în jurul acestei legături. În timpul unei rotații complete de 360°, atomii moleculei trec printr-un număr mare de aranjări spațiale.

Exemplu: Variația energiei moleculei de n-butan care însoțește rotația în jurul legăturii C^2—C^3



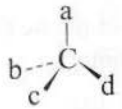
Unghiul de rotație în jurul legăturii C^2– C^3

Moleculele adoptă, de preferință, acele structuri spațiale care se caracterizează prin cele mai mici repulsii electrostatice. Acestea vor fi cele mai sărace în energie și cele mai stabile.

Structura spațială cea mai stabilă a unei catene aciclice saturate este conformația intercalată, în care cei doi atomi de carbon terminali ai catenei sunt orientați la distanță maximă.

Enantiomeri

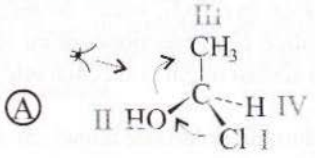
• Un atom de carbon asimetric este un atom de carbon hibridizat sp^3 care are cele patru covalențe satisfăcute cu patru substituenți (atomi sau grupe de atomi) diferiți.



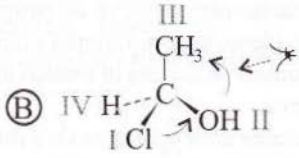
$a \neq b \neq c \neq d$

Atomul de carbon asimetric este un centru de chiralitate, iar molecula care conține un atom de carbon asimetric este chirală. Moleculele chirale nu admit un plan sau un centru de simetrie.

• Configurația unui atom de carbon asimetric se stabilește ținând seama de câteva considerente explicate mai jos pentru următoarele structuri chirale:



configurație R



configurație S

- Se stabilesc prioritățile substituenților în ordinea descrescătoare a numerelor atomice ale atomilor legați de atomul de carbon asimetric.

În exemplu considerat: Cl (prioritate I, $Z_{Cl} = 17$), OH (prioritate II, $Z_O = 8$), CH_3 (prioritate III, $Z_C = 6$); H (prioritate IV; $Z_H = 1$).

- Se privește modelul structural din poziție opusă substituentului cu prioritatea cea mai mică și se parcurg ceilalți substituenți în ordinea descrescătoare a priorităților.

- Dacă sensul de dispunere a substituenților este sensul acelor de ceasornic, atomul de carbon asimetric are configurația R (rectus = dreapta, în limba latină).

- Dacă sensul de dispunere a substituenților este sensul opus acelor de ceasornic, atomul de carbon asimetric are configurația S (sinister = stânga).

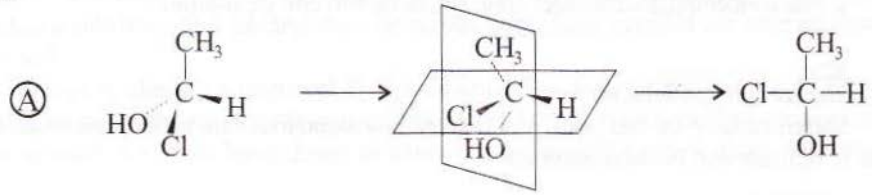
• Pentru reprezentarea structurilor chirale se utilizează frecvent formule de proiecție (formule Fischer). Pentru scrierea acestor formule se recomandă să se procedeze așa cum este descris în continuare.

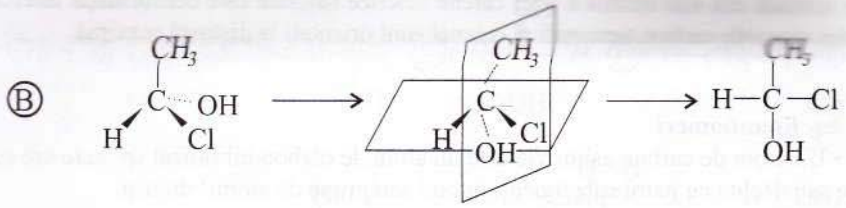
- Se orientează modelul structural cu doi substituenți în planul orizontal, îndreptați spre privitor. Ceilalți doi substituenți se vor afla în planul vertical și vor fi orientați în spatele hârtiei.

- Se recomandă să se privească molecula din partea substituentului cu prioritatea cea mai mică.

- Toate legăturile sunt rabatate în planul hârtiei. Astfel, legăturile îndreptate spre privitor se vor trasa lateral, iar legăturile îndreptate în planul opus privitorului se vor trasa vertical.

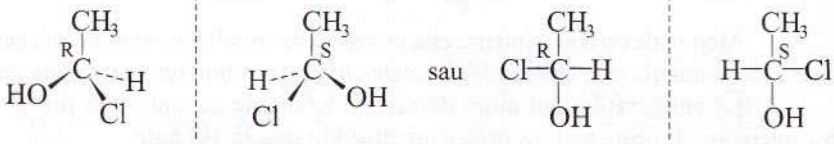
Exemplu:





• Stereoizomerii care au un atom de carbon asimetric și care se află unul față de celălalt în relația obiect - imaginea sa în oglindă sunt **enantiomeri**.

Exemplu:



Doi enantiomeri pereche au proprietăți fizice (p.t., p.f., indici de refracție, densități, solubilități etc.) identice și proprietăți chimice identice când reacționează cu reactivi achirali. Rotesc planul luminii polarizate în sensuri diferite cu același unghi și au, dacă este cazul, activități biochimice diferite.

Proprietatea unor substanțe de a roti planul luminii polarizate atunci când sunt străbătute de aceasta se numește **activitate optică**. Enantiomerii sunt substanțe optic active și se mai numesc și **izomeri optici** sau **antipozi optici**. Experimental, activitatea optică se pune în evidență cu ajutorul polarimetrului.

Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre dreapta este denumit **dextrogir** și este notat cu semnul (+).

Enantiomerul care rotește planul luminii polarizate spre stânga este denumit **levogir** și este notat cu semnul (-).

Amestecul echimolecular al unei perechi de enantiomeri este lipsit de activitate optică din cauza compensării intermoleculare. Se numește **amestec racemic** și se notează cu sensul (±).

Nu se poate stabili o relație între configurația (R sau S) a atomului de carbon asimetric al unei substanțe optic active și sensul în care aceasta rotește planul luminii polarizate.

• O substanță optic activă se caracterizează printr-o mărime numită **rotație specifică** a cărei valoare se calculează după una dintre formulele:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l \cdot d}$$ (pentru substanța pură); $$[\alpha]_D^{20} = \frac{100\alpha}{l \cdot g}$$ (pentru soluție)

unde: $[\alpha]_D^{20}$ este rotația specifică măsurată la temperatura de 20°C, folosind ca sursă de lumină o lampă de sodiu (lumina cu lungimea de undă de 599,6 nm, linia D a sodiului);

α este unghiul cu care este rotit planul luminii polarizate, măsurat experimental;

l este lungimea stratului de substanță pură sau de soluție străbătut de lumina polarizată (dm);

d este densitatea substanței (g/cm^3);

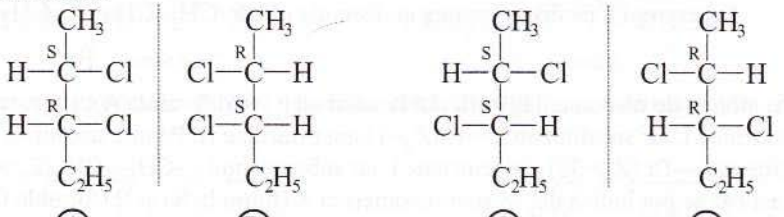
g este concentrația substanței optic active (g/100 cm^3 de soluție).

Izomeri polichirali

Stereoizomerii cu mai mulți atomi de carbon asimetrici care nu se prezintă ca obiect și imagine în oglindă sunt diastereoizomeri.

În general, pentru un compus cu n atomi de carbon asimetrici există 2^n enantiomeri sau $2^n/2$ perechi de enantiomeri.

Exemplu:



Ⓐ (2S, 3R)-2,3-dicloropentan

Ⓑ (2R, 3S)-2,3-dicloropentan

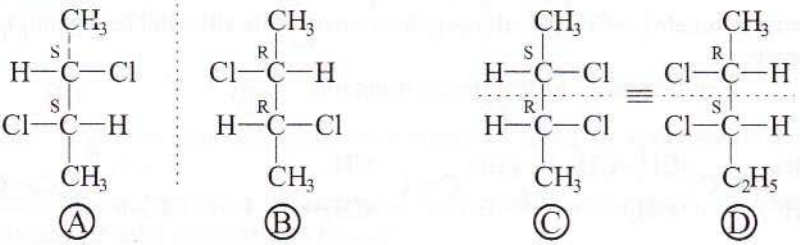
Ⓒ (2S, 3S)-2,3-dicloropentan

Ⓓ (2R, 3R)-2,3-dicloropentan

Stereoizomerii A şi B sau C şi D sunt enantiomeri, iar stereoizomerii A şi C sau A şi D sau B şi C sau B şi D sunt diastereoizomeri. Enantiomerii A şi B, în care substituenţii similari (Cl, Cl) se află de aceeaşi parte a catenei, se numesc eritro, iar enantiomerii C şi D, în care substituenţii similari (Cl, Cl) se află de o parte şi de cealaltă a catenei, se numesc treo.

În cazul compuşilor în care atomii de carbon asimetrici au substituenţi identici, numărul de enantiomeri se reduce.

Exemplu:



Ⓐ (2S, 3S)-2,3-diclorobutan

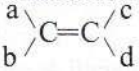
Ⓑ (2R, 3R)-2,3-diclorobutan

Ⓒ Ⓓ (2S, 3R)-2,3-diclorobutan

Structurile A şi B alcătuiesc o pereche de enantiomeri. Structurile C şi D sunt superpozabile şi reprezintă aceeaşi substanţă. Acest stereoizomer este lipsit de activitate optică şi este o mezoformă. Având aceiaşi substituenţi, dar configuraţii opuse, cei doi atomi de carbon asimetrici vor determina o rotire a planului luminii polarizate în sensuri opuse cu acelaşi unghi. Rotaţiile se compensează intramolecular şi mezoforma este optic inactivă. Mezoforma admite un plan de simetrie şi este o specie achirală.

Izomeri geometrici

• Condiţia ca o substanţă cu dublă legătură să prezinte izomerie geometrică este ca fiecare atom de carbon din dubla legătură să aibă substituenţi diferiţi.



$a \neq b$ şi $c \neq d$

• O substanţă organică cu o legătură dublă în moleculă care îndeplineşte condiţia de neidentitate a substituenţilor fiecărui atom de carbon dublu legat prezintă doi izomeri geometrici, numiţi E şi Z.

Pentru a identifica izomerul E şi izomerul Z se stabileşte o ordine de prioritate a substituenţilor pentru fiecare atom de carbon din legătura dublă. Pentru aceasta se compară numerele atomice ale celor doi atomi legaţi direct de atomul de carbon din legătura dublă. Substituentul al

cărui atom direct legat de atomul de carbon din dubla legătură are numărul atomic cel mai mare este considerat de prioritate I.

De exemplu, pentru substanța cu formula plană: $CH_3-CH=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_3$

pentru atomul de carbon al legăturii duble notat cu a (vezi formula A), substientul $-CH_3$ ($Z_C=6$) are prioritate I, iar substituentul $-H$ ($Z_H=1$) are prioritate II. Pentru atomul de carbon notat cu b, substitientul $-Br$ ($Z_{Br}=35$) are prioritate I, iar substituentul $-CH_2-CH_3$ ($Z_C=6$) are prioritate II. În acest caz se pot indica doi izomeri geometrici Z (formula B) și E (formula C).

$$\text{Ⓐ}\quad \begin{array}{l} \text{I}\ \ H_3C \\ \text{II}\ \ H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \overset{Z=6}{\diagdown} \\ \underset{Z=1}{\diagup} \end{array} C_a=C_b \begin{array}{l} \overset{Z=6}{\diagup} CH_2-CH_3\ \ \text{II} \\ \underset{Z=35}{\diagdown} Br\ \ \text{I} \end{array}$$

$$\text{Ⓑ}\quad \begin{array}{l} \text{I}\ \ H_3C \\ \quad H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup Br\ \ \text{I} \\ \diagdown CH_2-CH_3 \end{array} \qquad \text{Ⓒ}\quad \begin{array}{l} \text{I}\ \ H_3C \\ \quad H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_3 \\ \diagdown Br\ \ \text{I} \end{array}$$

Z E

Aranjamentul în care substituenții cu aceeași prioritate ($-CH_3$ și $-Br$) se află de aceeași parte a dublei legături reprezintă izomerul geometric Z, iar aranjamentul în care substituenții cu aceeași prioritate ($-CH_3$ și $-Br$) se află de o parte și de alta a dublei legături reprezintă izomerul geometric E.

Pentru izomerii geometrici cu structurile:

$$\begin{array}{l} \text{I}\ Br \\ \quad H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_3\ \text{I} \\ \diagdown CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{I}\ Br \\ \quad H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2-CH_3\ \text{I} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{I}\ Z=35\ Br \\ \text{II}\ Z=1\ \ H \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C_a=C_b \begin{array}{l} \diagup \begin{array}{l} H\ Z=1 \\ -H\ Z=1 \\ H\ Z=1 \end{array}\ \text{II} \\ \diagdown \begin{array}{l} H\ Z=1 \\ -H\ Z=1 \\ CH_3\ Z=6 \end{array}\ \text{I} \end{array}$$

pentru stabilirea priorității substituenților atașați de C_b, se compară mai departe al doilea rând de atomi, pentru că atomii legați direct de C_b sunt identici. În cazul substituentului $-CH_3$, de atomul de carbon sunt legați trei atomi de hidrogen, iar în cazul substituentului $-CH_2-CH_3$, de atomul de carbon se leagă doi atomi de hidrogen și unul de carbon. Cum atomul de carbon are prioritate față de atomul de hidrogen, întregul substituent $-CH_2-CH_3$ are prioritate față de $-CH_3$.

• Pentru substanțele cu structuri de tipul:

$$\begin{array}{l} a \\ b \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup a \\ \diagdown c \end{array} \qquad a \neq b \text{ și } a \neq c$$

care prezintă la cei doi atomi de carbon dublu legați același substituent, de regulă atomi de hidrogen sau halogen, cei doi izomeri geometrici se pot numi și cis și trans.

$$\begin{array}{l} a \\ b \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup a \\ \diagdown c \end{array} \qquad \begin{array}{l} a \\ b \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup c \\ \diagdown a \end{array}$$

cis trans

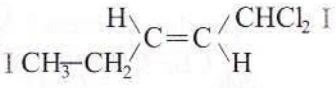
În izomerul cis, substituenții identici de la atomii de carbon dublu legați sunt orientați de aceeași parte a planului legăturii π din dubla legătură.

În izomerul trans, substituenții identici de la atomii de carbon dublu legați sunt orientați de o parte și de alta a planului legăturii π din dubla legătură.

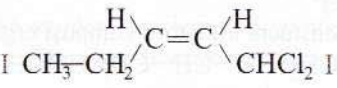
Exemple:

$$\begin{array}{l} \text{I}\ \ Cl \\ \quad CH_3 \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup Cl\ \ \text{I} \\ \diagdown H \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{I}\ Cl \\ \quad CH_3 \end{array}\!\!\begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array} C=C \begin{array}{l} \diagup H \\ \diagdown Cl\ \ \text{I} \end{array}$$

cis sau Z trans sau E



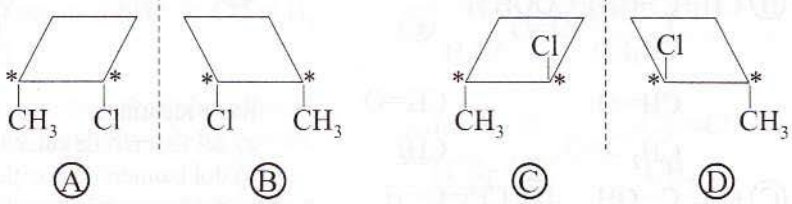
trans sau E



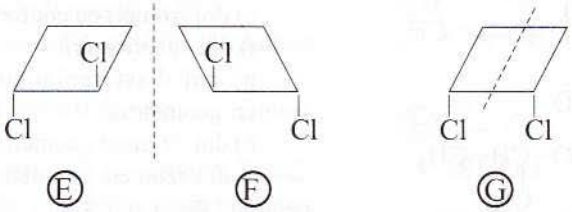
cis sau Z

• Pentru compușii organici care au o catenă ciclică saturată, pot exista mai multe situații privind izomeria.

Exemple:



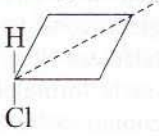
Enantiomerii A și B au structură cis, iar enantiomerii C și D au structură trans.



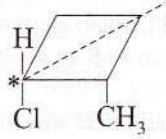
Enantiomerii E și F au structură trans, iar stereoizomerul G cu structură cis este o mezoformă.

Pentru identificarea unui atom de carbon asimetric aflat într-un ciclu, se verifică neidentitatea substituenților ca în exemplele de mai jos.

Exemple:



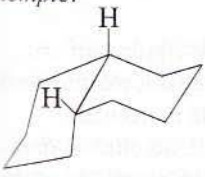
Cele două părți ale moleculei sunt identifice și atomul de carbon considerat nu este asimetric.



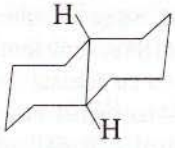
Cele două părți ale moleculei nu sunt identifice și, având patru substituenți diferiți, atomul de carbon considerat este asimetric.

• Și alți compuși organici prezintă izomerie geometrică.

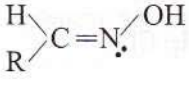
Exemple:



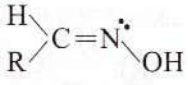
cis-decalină



trans-decalină



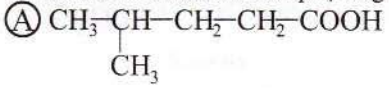
sin-oximă

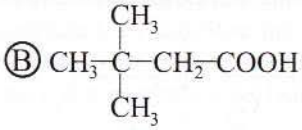


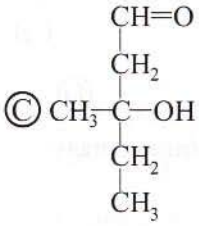
anti-oximă

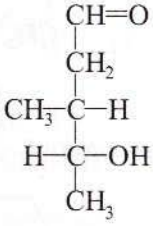
• În afară de cazurile de izomerie prezentate, există și alte situații în care apar izomeri: tautomeri (vezi pag. 81), anomeri (vezi pag. 258), izomeri optici fără atomi de carbon asimetrici (vezi pag. 67).

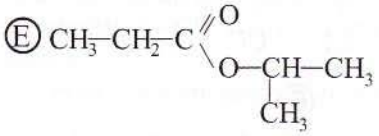
2.1. Se consideră următorii compuşi organici:

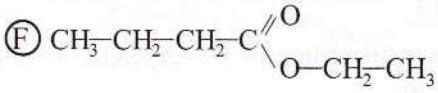
Ⓐ 

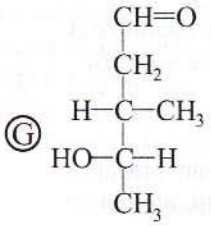
Ⓑ 

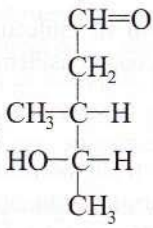
Ⓒ 

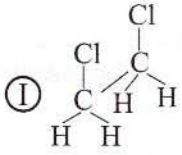
Ⓓ 

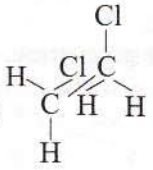
Ⓔ 

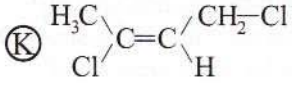
Ⓕ 

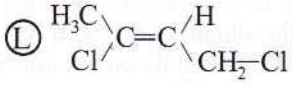
Ⓖ 

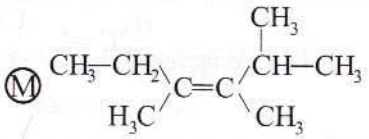
Ⓗ 

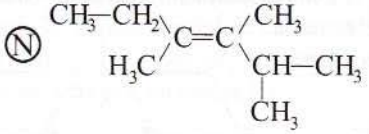
Ⓘ 

Ⓙ 

Ⓚ 

Ⓛ 

Ⓜ 

Ⓝ 

Să se identifice:

a) doi izomeri de catenă;

b) doi izomeri de poziție;

c) doi izomeri de funcțiune;

d) doi izomeri de compensație;

e) doi izomeri de conformație;

f) doi enantiomeri;

g) doi diastereoizomeri care nu sunt izomeri geometrici;

h) doi izomeri geometrici cis-trans;

i) doi izomeri geometrici care nu pot fi denumiți decât cu E - Z.

2.2. Se consideră compușii organici cu formula generală $C_nH_{2n-2}Cl_2$ care conțin 56,8% Cl.

a) Să se determine formula moleculară a compușilor organici consideraţi.

b) Să se calculeze NE.

c) Să se scrie formulele structurale ale următorilor izomeri cu formula moleculară considerată: doi izomeri de catenă, doi izomeri de poziție, doi izomeri geometrici cis-trans, doi izomeri geometrici E-Z, doi enantiomeri.

2.3. O hidrocarbură cu masa molară μ=84g/mol conține 85,714% C.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii.

b) Să se calculeze NE a hidrocarburii.

c) Să se scrie formulele plane ale următorilor izomeri cu această formulă moleculară:

- izomerul cu catenă aciclică liniară şi numărul cel mai mare de atomi de carbon secundari;

- izomerul cu cel mai mare număr de atomi de carbon secundari;

- izomerul cu cel mai mare număr de atomi

de carbon primari;

- izomerul cu 3 atomi de carboni primari și 3 atomi de carbon terțiari.

2.4. Despre trei hidrocarburi izomere A, B și C se cunosc următoarele date:

- densitatea vaporilor acestor hidrocarburi față de amestecul echimolecular de CO și H_2 este 4,5333;
- au NE=2;
- doi dintre atomii de carbon din molecula acestor hidrocarburi sunt în stare de hibridizare sp;
- izomerul C nu conține atomi de carbon secundari;
- A este izomer de catenă cu C;
- A are în moleculă un atom de carbon cuaternar;
- A și B sunt izomeri de poziție.

Să se indice:

a) formulele plane ale izomerilor A, B și C;

b) formulele plane ale izomerilor de funcțiune cu A, B sau C care au aceeași catenă cu hidrocarbura C;

c) formulele structurale ale izomerilor geometrici care au aceeași formulă moleculară și aceeași catenă cu hidrocarbura A;

d) formulele plane ale izomerilor de funcțiune cu A, B sau C care nu au în moleculă atomi de carbon primari.

2.5. Un compus organic A conține în moleculă, pe lângă atomi de hidrogen, patru atomi de carbon primari hibridizați sp^3 și un atom de azot hibridizat sp^3. Să se indice:

a) formula plană și formula moleculară a compusului A;

b) NE;

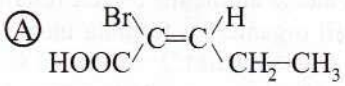
c) formula plană a izomerului B care conține cel mai mare număr de atomi de carbon nulari.

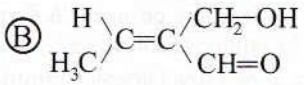
2.6. În alcooli, grupa funcțională OH este legată de un atom de carbon hibridizat sp^3.

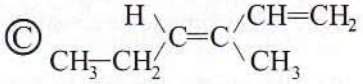
a) Să se indice structura alcoolilor izomeri geometrici cu formula moleculară C_4H_8O.

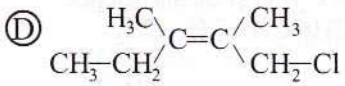
b) Să se scrie formulele plane a doi tautomeri cu formula moleculară C_4H_8O.

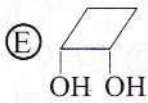
2.7. Să se identifice izomerii geometrici (cis, trans, E, Z) în următoarele structuri:

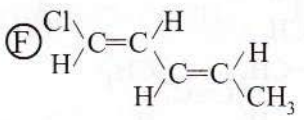
Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

Ⓔ 

Ⓕ 

2.8. (R)-2-metil-1-butanolul (A) este dextrogir.

a) Să se determine rotația specifică a compusului A, știind că o probă de soluție de A, ce conține 2g de A în 50 cm^3 de soluție, rotește planul luminii polarizate cu un unghi $\alpha = 0,46$ grade, la 20°C, lungimea cuvei polarimetrului fiind de 20 cm.

b) Să se precizeze rotația specifică a (S)-2-metil-1-butanolului (B) și a unui amestec echimolecular de A și B.

c) Să se determine masa de B din 60 cm^3 de soluție de B, știind că această soluție rotește planul luminii polarizate în condițiile de lucru de la punctul a cu un unghi $\alpha = 0,575$ grade.

Teste tip A

2.9. Să se aleagă afirmațiile corecte referitoare la compușii organici cu formula moleculară C_4H_7Cl și catenă aciclică.

A) Au NE=1 și nu prezintă stereoizomeri.

B) Sunt 12 izomeri cu această formulă moleculară.

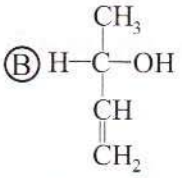
C) Nu pot avea catenă aciclică ramificată.

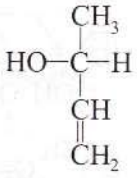
D) Sunt 6 izomeri geometrici.

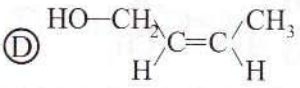
E) Nu prezintă izomerie de constituție.

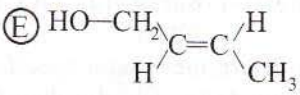
2.10. Se consideră izomerii cu formula moleculară C_4H_8O și catenă aciclică:

Ⓐ $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH$

Ⓑ 

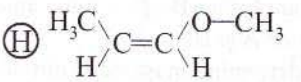
Ⓒ 

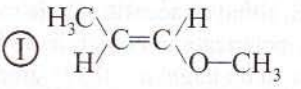
Ⓓ 

Ⓔ 

Ⓕ $CH_2=C(CH_3)-CH_2-OH$

Ⓖ $CH_2=CH-CH_2-O-CH_3$

Ⓗ 

Ⓘ 

Ⓙ $CH_2=C(CH_3)-O-CH_3$

Ⓚ $CH_2=CH-O-CH_2-CH_3$

Să se aleagă afirmațiile corecte referitoare la acești izomeri.

A) Izomerii A, B, D, F, G, H, J, K sunt izomeri de constituție.

B) Izomerii G și K sunt izomeri de compensație.

C) Izomerii A, C și E sunt izomeri de catenă.

D) Izomerii A și F sunt izomeri de poziție.

E) Izomerii B și C, D și E, H și I sunt izomeri de configurație.

F) Izomerii B și C sunt enantiomeri.

G) Izomerii D și E sunt diastereoizomeri.

H) Izomerii H și I sunt izomeri de conformație.

2.11. Să se aleagă variantele corecte referitoare la compușii organici cu formula moleculară C_3H_4ClBr și cu catenă aciclică.

a) Numărul izomerilor care îndeplinesc condițiile de mai sus este:

A) 8; B) 11; C) 14; D) 10.

b) Numărul perechilor de izomeri geometrici care nu pot fi denumiți decât cu E și Z este:

A) 6; B) 3; C) 10; D) 0.

c) Numărul perechilor de izomeri geometrici cis-trans este:

A) 2; B) 4; C) 10; D) 0.

d) NE este:

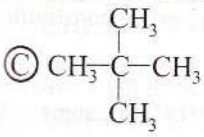
A) 4; B) 2; C) 0; D) 1.

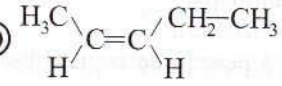
Teste tip B

2.12. Se consideră compușii organici:

Ⓐ

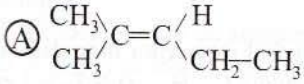
Ⓑ $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$

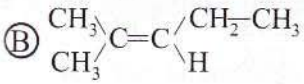
Ⓒ 

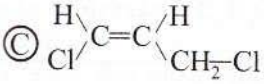
Ⓓ 

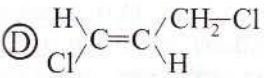
Sunt izomeri:
A) A și B; B) B și C; C) A și D;
D) C și D; E) B și D.

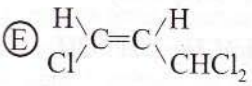
2.13. Se consideră compușii organici:

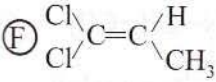
Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ 

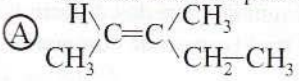
Ⓓ 

Ⓔ 

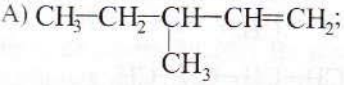
Ⓕ 

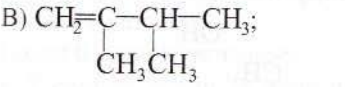
Sunt izomeri geometrici:
A) A și B; B) D și E; C) E și F;
D) C și D; E) C și F.

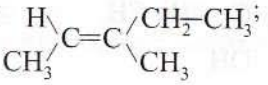
2.14. Se consideră compusul organic:

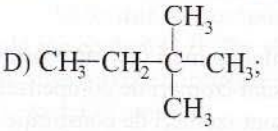
Ⓐ 

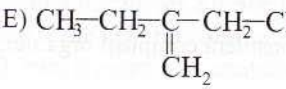
Este izomer de catenă cu A:

A) 

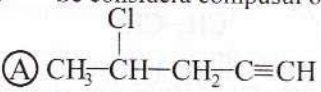
B) 

C) 

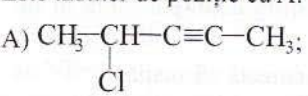
D) 

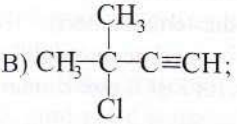
E) 

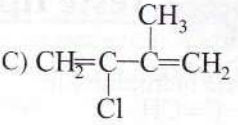
2.15. Se consideră compusul organic:

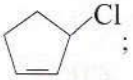
Ⓐ 

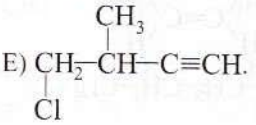
Este izomer de poziție cu A:

A) 

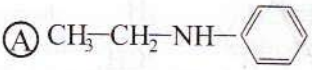
B) 

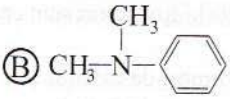
C) 

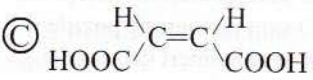
D) 

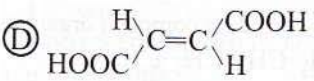
E) 

2.16. Se consideră compușii organici:

Ⓐ 

Ⓑ 

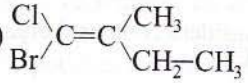
Ⓒ 

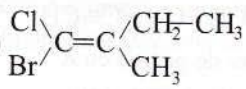
Ⓓ 

Este corectă afirmația:
A) A și B sunt izomeri de poziție;
B) C și D sunt izomeri de funcțiune;

C) A și B sunt izomeri de compensație;
D) C și D sunt izomeri de compensație;
E) C și D sunt izomeri de constituție.

2.17. Se consideră compușii organici:

Ⓐ 

Ⓑ 

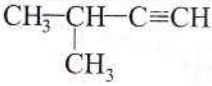
Nu este corectă afirmația:
A) A și B sunt stereoizomeri;
B) A și B sunt diastereoizomeri;
C) A și B sunt izomeri geometrici;
D) A este izomerul Z și B este izomerul E;
E) A și B sunt izomeri de constituție.

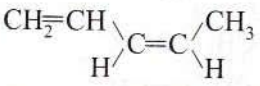
2.18. Referitor la compușii organici cu formula moleculară C_4H_7Cl și catenă aciclică este corectă afirmația:
A) sunt 8 izomeri;
B) sunt 3 perechi de izomeri geometrici cis-trans;
C) un singur izomer are catenă aciclică ramificată;
D) sunt compuși saturați;
E) sunt 6 izomeri cu catenă aciclică liniară.

2.19. Numărul izomerilor hidrocarburii cu formula moleculară $C_{n+1}H_{3n-1}$ și N.E. = 1 este:
A) 2; B) 3; C) 4;
D) 5; E) 6.

Teste tip

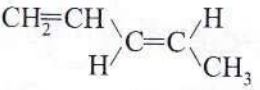
2.20. Se consideră hidrocarburile:

Ⓐ 

Ⓑ 

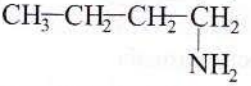
Ⓒ $CH{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$

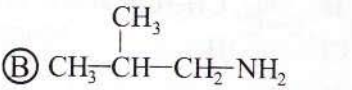
Ⓓ $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_3$

Ⓔ 

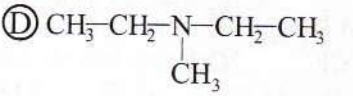
Referitor la aceste hidrocarburi sunt corecte afirmațiile:
1. A și C sunt izomeri de catenă;
2. A și B sunt izomeri de funcțiune;
3. C și D sunt izomeri de poziție;
4. B și E sunt izomeri geometrici.

2.21. Se consideră compușii organici:

Ⓐ 

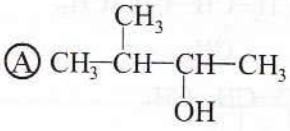
Ⓑ 

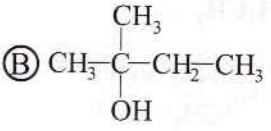
Ⓒ $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}CH_3$

Ⓓ 

Referitor la acești compuși organici sunt corecte afirmațiile:
1. A și D sunt izomeri de constituție;
2. A și B sunt izomeri de catenă;
3. D și C sunt izomeri de compensație;
4. B și C sunt izomeri de compensație.

2.22. Se consideră compușii organici:

Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$

Ⓓ $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

Ⓔ $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-O-CH_2-CH_3$

Referitor la aceşti compuşi organici sunt corecte afirmaţiile:

1. A şi C există fiecare sub formă a doi enantiomeri;
2. D poate genera un amestec racemic;
3. A şi E sunt izomeri de funcţiune;
4. A şi B sunt izomeri de catenă.

2.23. Referitor la compuşii organici cu formula moleculară C_3H_8O, sunt corecte afirmaţiile:

1. sunt doi enantiomeri cu formula moleculară C_3H_8O;
2. nu pot exista izomeri de poziţie cu formula moleculară C_3H_8O;
3. nu pot exista izomeri de funcţiune cu formula moleculară C_3H_8O;
4. sunt 3 izomeri cu formula moleculară C_3H_8O.

2.24. Referitor la compuşii organici cu formula moleculară C_3H_6ClBr, sunt corecte afirmaţiile:

1. sunt 8 izomeri;
2. sunt 3 perechi de enantiomeri;
3. sunt 2 izomeri de constituţie şi 6 stereoizomeri;
4. au NE=1.

2.25. Referitor la compuşii monobromuraţi cu NE=1, ce conţin 59,26% Br şi au catenă aciclică liniară, sunt corecte afirmaţiile:

1. sunt 10 izomeri;
2. sunt 6 izomeri geometrici;
3. 2 izomeri conţin un atom de carbon asimetric;
4. prin hidrogenare, numărul izomerilor se reduce la 3.

2.26. Referitor la compuşii organici cu formula moleculară $C_5H_{10}Br_2$ şi catenă aciclică liniară, sunt corecte afirmaţiile:

1. sunt 17 izomeri;
2. niciun izomer nu are caracteristicile structurale ale unei mezoforme;
3. sunt 6 perechi de enantiomeri;
4. 4 izomeri au în moleculă câte doi atomi de carbon asimetrici.

2.27. Despre mai mulţi izomeri se cunosc următoarele informaţii:

- au în moleculă două grupe carboxil şi două grupe hidroxil;
- au NE=2;
- conţin 64% O.

Referitor la aceşti izomeri, nu sunt corecte afirmaţiile:

1. au formula moleculară $C_4H_6O_6$;
2. sunt patru stereoizomeri cu activitate optică;
3. un izomer este lipsit de activitate optică;
4. au în moleculă un atom de carbon asimetric.

2.28. Sunt izomeri E:

1. $\begin{matrix} H & & Cl \\ \diagdown & & \diagup \\ & C=C & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_3 & & F \end{matrix}$ 2. $\begin{matrix} I & & Cl \\ \diagdown & & \diagup \\ & C=C & \\ \diagup & & \diagdown \\ F & & H \end{matrix}$

3. $\begin{matrix} Br & & CH_3 \\ \diagdown & & \diagup \\ & C=C & \\ \diagup & & \diagdown \\ H & & I \end{matrix}$ 4. $\begin{matrix} CH_3 & & CH_2Cl \\ \diagdown & & \diagup \\ & C=C & \\ \diagup & & \diagdown \\ H & & CH_3 \end{matrix}$

2.29. Formulei moleculare C_3H_6O îi corespund:

1. 2 stereoizomeri cu heterocatenă ciclică;
2. 4 izomeri cu catenă aciclică;
3. 1 izomer cu catenă de atomi de carbon ciclică;
4. 4 stereoizomeri.

2.30. Formulei moleculare $C_3H_4Cl_2$ îi corespund:

1. 11 izomeri;
2. 3 perechi de izomeri de configuraţie;
3. o mezoformă;
4. 7 izomeri cu catenă aciclică.

3 Alcani

Caracterizare generală

• Normal - alcanii (n-alcanii) sunt hidrocarburi saturate cu catenă aciclică liniară.

• Izoalcanii sunt hidrocarburi saturate cu catenă aciclică ramificată.

• Cicloalcanii sunt hidrocarburi saturate cu catenă ciclică.

• Normal - alcanii și izoalcanii au formula generală C_nH_{2n+2} și NE=0. Cicloalcanii au formula generală C_nH_{2n} și NE=1.

Denumire

• Denumirea n-alcanilor

Primii patru alcani au denumiri speciale: CH_4 (metan); C_2H_6 sau $CH_3—CH_3$ (etan), C_3H_8 sau $CH_3—CH_2—CH_3$ (propan), C_4H_{10} sau $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ (butan).

La cuvântul din limba greacă corespunzător numărului de atomi de carbon din moleculă se adaugă sufixul **-an**.

C_5H_{12}	sau	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	pentan
C_6H_{14}	sau	$CH_3—(CH_2)_4—CH_3$	hexan
C_7H_{16}	sau	$CH_3—(CH_2)_5—CH_3$	heptan
C_8H_{18}	sau	$CH_3—(CH_2)_6—CH_3$	octan
C_9H_{20}	sau	$CH_3—(CH_2)_7—CH_3$	nonan
$C_{10}H_{22}$	sau	$CH_3—(CH_2)_8—CH_3$	decan

• **Denumirea unui radical monovalent** se formează prin înlocuirea sufixului **-an** din numele alcanului corespunzător cu sufixul **-il**.

$CH_3—$ (metil); $CH_3—CH_2—$ (etil);

$CH_3—CH_2—CH_2—$ (propil); $CH_3—\underset{|}{CH}—CH_3$ (izopropil);

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—$ (butil); $CH_3—CH_2—\underset{|}{CH}—CH_3$ (sec-butil);

$CH_3—\underset{|}{CH}—CH_2—$ (izobutil); $CH_3—\underset{|}{\overset{|}{C}}—CH_3$ (terț-butil).
$\quad\quad CH_3 \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$

Denumirile celor mai importanți radicali divalenți sunt: $CH_2<$ (metilen), $—CH_2—CH_2—$ (etilen), $CH_3—CH<$ (etiliden).

• **Denumirea unui izoalcan** se stabilește după următoarea regulă:

- se alege catena liniară cea mai lungă și se precizează denumirea n-alcanului corespunzător;

- dacă au fost identificate mai multe catene ca fiind cele mai lungi, se alege drept catenă de bază catena cu cele mai multe ramificații;

- se identifică ramificațiile și se denumesc ca radicali;

- se indică prin cifre arabe, numite indici de poziție, poziția fiecărui radical în catena de bază;

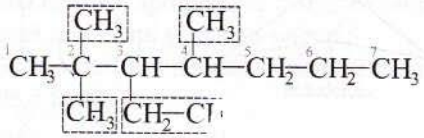
- se numerotează catena de bază începând de la acel capăt pentru care indicii de poziție ai ramificațiilor sunt cei mai mici sau suma lor este cea mai mică;

- dacă două ramificații diferite se află la distanțe egale de capetele catenei de bază, numerotarea catenei se face astfel încât radicalul prioritar din punct de vedere al ordinii alfabetice să aibă indicele de poziție cel mai mic;

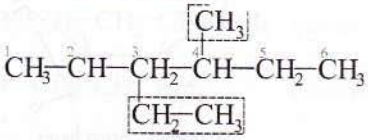
- se indică printr-un prefix (di = 2, tri = 3, tetra = 4) numărul radicalilor de același fel;

- radicalii sunt citați în denumire în ordinea alfabetică, fără a se ține seama de prefixele di, tri etc.

Exemple:



3-etil-2,2,4-trimetilheptan



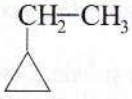
3-etil-4-metilhexan

• **Denumirea cicloalcanilor** se formează adăugând cuvântul **ciclo** în fața denumirii n-alcanului cu același număr de atomi de carbon.

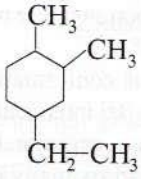
Exemple: ciclopropan; ciclobutan; ciclopentan

Denumirea cicloalcanilor cu catenă laterală se stabilește după o regulă asemănătoare denumirii izoalcanilor, alegând drept catenă de bază catena ciclică, dacă aceasta are mai mulți atomi de carbon decât catena laterală.

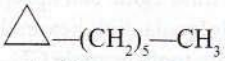
Exemple:



etilciclopropan



4-etil-1,2-dimetilciclohexan

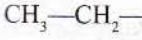


1-ciclopropilhexan

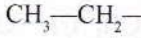
Serie omoloagă

O succesiune de termeni în care fiecare termen diferă de vecinii săi printr-o cantitate fixă de atomi de carbon și hidrogen (CH_2), păstrând particularitățile structurale ale termenilor vecini, se numește serie omoloagă.

Exemplu: seria omoloagă a n-alcanilor



propan
(omologul inferior al butanului)



butan

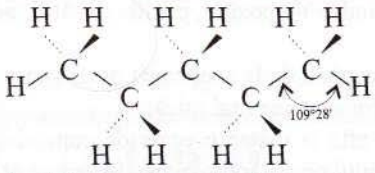
pentan
(omologul superior al butanului)

Structură

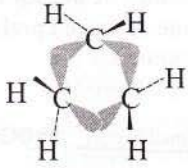
• În alcani, toți atomii de carbon sunt hibridizați sp^3 și toate covalențele sunt σ.

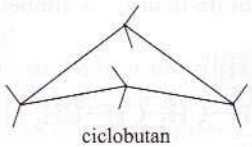
• Catena liniară a unui alcan este orientată în zigzag, cu toți atomii de carbon situați în același plan și cu atomii de hidrogen situați de o parte și de alta a acestui plan, respectând orientarea tetraedrică.

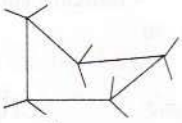
Exemplu:

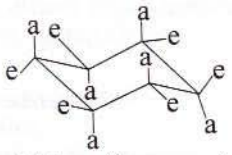


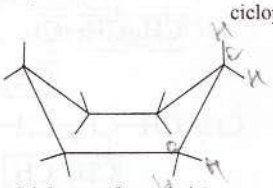
• Catenele cicloalcanilor adoptă anumite aranjamente spațiale încercând să respecte orientarea tetraedrică a covalențelor atomului de carbon hibridizat sp^3.


ciclopropan


ciclobutan


ciclopentan


ciclohexan (forma scaun)


ciclohexan (forma baie)

Catena ciclopropanului este plană. Orbitalii hibrizi sp^3 care participă la formarea legăturilor C—C din ciclopropan nu sunt deviați până la unghiul de 60° și întrepătrunderea lor nu are loc de-a lungul axei ce unește nucleele atomilor de carbon.

Atomii de carbon din moleculele celorlalți cicloalcani nu se află toți în același plan.

Pentru că nu se poate asigura orientarea tetraedrică a covalențelor atomilor de carbon, ciclurile de trei și patru atomi de carbon sunt tensionate și se pot deschide în prezența mai multor reactanți.

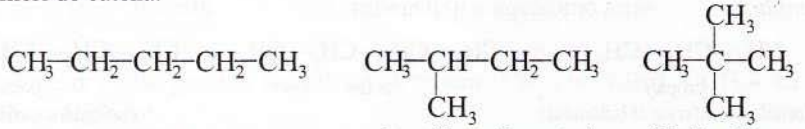
Ciclurile de cinci și șase atomi de carbon sunt cele mai stabile, unghiurile dintre covalențele carbonului fiind egale sau apropiate de 109,5°.

Molecula ciclohexanului adoptă două conformații extreme: scaun și baie. Conformerul scaun, în care toate grupele CH_2 se află în aranjări intercalate, este forma cea mai săracă în energie și cea mai stabilă. Covalențele C—H orientate aproximativ perpendicular pe un plan mediu al moleculei se numesc axiale, iar cele orientate aproximativ în planul mediu al moleculei se numesc ecuatoriale.

Izomerie

• Alcanii cu aceeași formulă moleculară care diferă prin aranjamentul atomilor de carbon în catenă sunt izomeri de catenă.

Exemple:

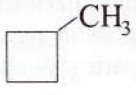


n-pentan

2-metilbutan (izopentan)

2,2-dimetilpropan (neopentan)

ciclopentan



metilciclobutan

Proprietăți fizice

• Moleculele alcanilor sunt nepolare și între ele se exercită interacțiuni slabe de tip forțe de dispersie.

• La temperaturi și presiuni obișnuite, primii patru termeni din seria n-alcanilor (C_1—C_4) sunt gazoși, termenii medii (C_5—C_{15}) sunt lichizi și termenii superiori (peste C_{16}) sunt solizi.

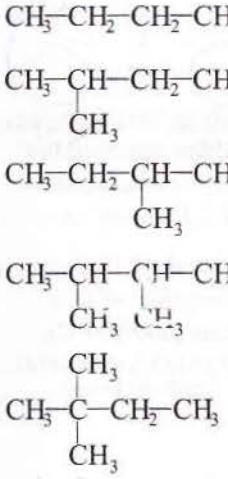
Punctele de fierbere cresc cu 20-30° pentru fiecare atom de carbon în plus.

Ramificarea catenei micșorează punctul de fierbere.

La izoalcanii izomeri, scăderea punctului de fierbere este mai mare dacă:

- ramificația este mai apropiată de marginea catenei principale;
- există două ramificații și nu una singură;
- cele două ramificații sunt legate de același atom de carbon al catenei principale și nu de doi atomi de carbon diferiți.

Exemple:



$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	n-hexan	p.f. = +68,8°C
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$	2-metilpentan	p.f. = +60,3°C
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	3-metilpentan	p.f. = +63,3°C
$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$	2,3-dimetilbutan	p.f. = +58°C
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$	2,2-dimetilbutan	p.f. +49,7°C

• Ciclopropanul și ciclobutanul sunt gaze la temperatura obișnuită. Cicloalcanii au temperaturi de fierbere mai mici și densități mai mari decât ale n-alcanilor corespunzători.

• Alcanii sunt insolubili în apă, dar sunt solubili în solvenți organici (alte hidrocarburi, eteri etc.).

• Alcanii lichizi și solizi au densitatea mai mică decât a apei (0,6 - 0,8 g/cm³).

• Alcanii gazoși nu au miros. Pentru depistarea scăpărilor de gaze din conductele de gaz metan sau buteliile de aragaz, se adaugă substanțe urât mirositoare, compuși ai sulfului numiți mercaptani.

Proprietăți chimice

1. Reacția de halogenare

$C_nH_{2n+2} + X_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}X + HX$

unde X = Cl, Br

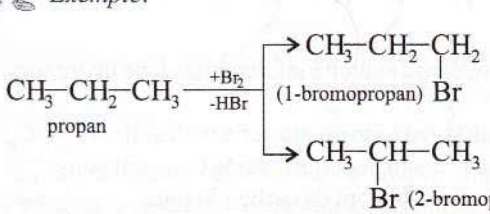
Condiții:

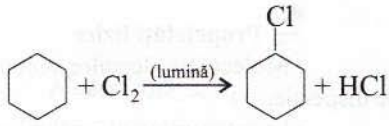
a) în prezența luminii (hν = energia cuantei de lumină);

b) la întuneric și temperaturi ridicate (300 - 600°C).

• Reacția de halogenare la alcani este neorientată, poate fi substituit hidrogenul de la oricare atom de carbon, rezultând, după caz, un singur compus sau un amestec de izomeri (vezi pag. 318 - 319).

Exemple:





• Iodul nu reacționează cu alcanii. Fluorul reacționează violent cu formare de CF_4. Compușii fluorurați se obțin indirect utilizând fluoruri metalice (AgF_2, CoF_3).

Exemplu: $CH_4 + 2CoF_2 \rightarrow CH_3—F + HF + 2CoF_2$

2. Reacția de izomerizare

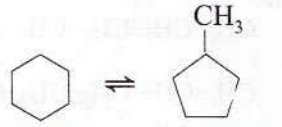
n-alcan ⇌ izoalcan

Condiții:

• catalizator $AlCl_3$ cu urme de apă, 50 - 100°C.

Exemple: $CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 \rightleftharpoons CH_3–\underset{CH_3}{CH}–CH_3$

n-butan (20%) izobutan (80%)



3. Reacții de descompunere termică

3.1. Reacția de dehidrogenare

a) *cu obținere de alchene*

$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2$

alcan alchenă

Condiții:

a) temperaturi ridicate (600-900°C);

b) catalizatori (C_2O_3/Al_2O_3), 400 - 600°C.

Exemplu: $CH_3–CH_3 \xrightarrow{(750 - 850°C)} CH_2=CH_2 + H_2$

etan etenă

b) *cu obținere de arene*

$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n-6} + 4H_2$

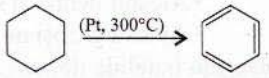
alcan arenă

Condiții:

• catalizatori (Pt/Al_2O_3), temperatură: 500 - 550°C, presiune: 15 - 25 atm.

Exemple: $CH_3–(CH_2)_5–CH_3 \xrightarrow{(Pt/Al_2O_3,\ t°C)} C_6H_5–CH_3 + 4H_2$

n-heptan toluen



3.2. Reacția de cracare

$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_aH_{2a+2} + C_bH_{2b}$ n=a+b

alcan alcan alchenă

Condiții:

• temperaturi ridicate.

Exemplu: $CH_3–CH_2–CH_3 \xrightarrow{(750 - 800°C)} CH_4 + CH_2=CH_2$

propan metan etenă

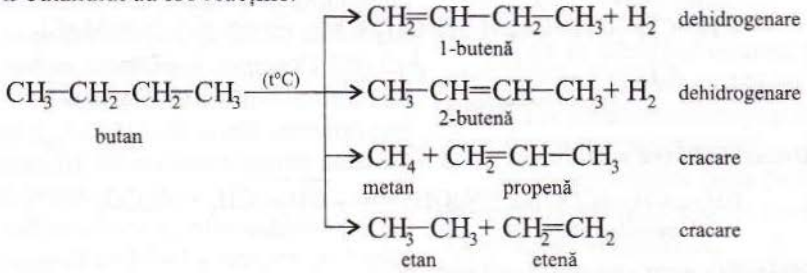
• Cicloalcanii se descompun termic în mod asemănător cu alcanii dând alchene.

Exemplu:

$\xrightarrow{(t°C)} CH_2=CH_2 + CH_3–CH=CH_2$

ciclopentan etenă propenă

• Procesul de descompunere termică a alcanilor este complex. În amestecul de reacție, se află produși ai reacției de dehidrogenare și produși ai reacției de cracare în proporții diferite ce depind de condițiile de reacție (temperatură, catalizatori etc.). De exemplu, prin încălzirea la peste 600°C a n-butanului au loc reacțiile:



4. Reacții de oxidare

4.1. Arderea

$$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O + Q$$

Exemplu: $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$

4.2. Oxidarea parțială

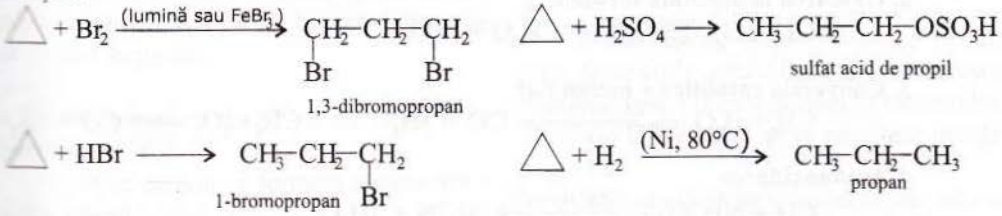
N-alcanii sunt stabili față de agenții oxidanți obișnuiți ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$).

Alcanii superiori (C_{22}—C_{26}) se oxidează cu aer în anumite condiții la alcooli sau acizi carboxilici (vezi pag. 281, 344).

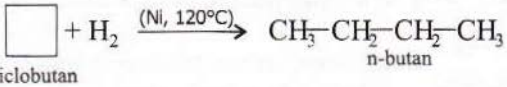
5. Reacții de deschidere a ciclurilor mici

• Inelul ciclopropanului se deschide în reacție cu unii reactanți și în anumite condiții de reacție.

Exemple:



• Ciclobutanul este mult mai puțin reactiv decât ciclopropanul. Inelul ciclobutanului nu se deschide în reacție cu halogenii sau cu hidracizii. Se poate deschide prin hidrogenare catalitică la 120°C.



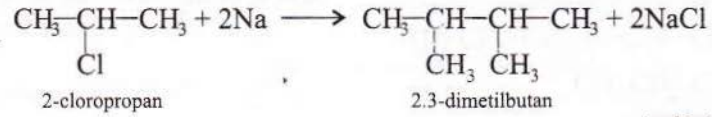
Metode de obținere a alcanilor

1. Hidrogenarea hidrocarburilor nesaturate și aromatice (vezi pag. 51, 67, 80, 104, 341)

2. Reacția compușilor monohalogenați cu sodiu (reacția Würtz)

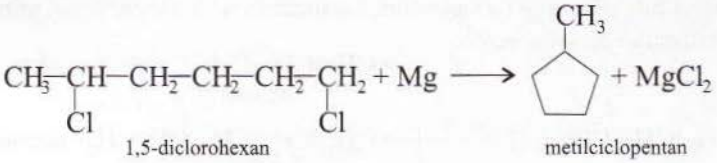
$$2R—X + 2Na \rightarrow R—R + 2NaX$$

Exemplu:



3. Reacția compușilor dihalogenați izolați cu metale divalente (Mg, Zn).

Exemplu:



1,5-diclorohexan — metilciclopentan

4. Decarboxilarea acizilor (vezi pag. 210)

Exemplu: $CH_3—CH_2—COONa + NaOH \xrightarrow{(t°C)} CH_3—CH_3 + Na_2CO_3$

propanoat de sodiu — etan

5. Hidroliza unor compuși (vezi pag. 127)

Exemplu: $CH_3—CH_2—MgCl + H_2O \longrightarrow CH_3—CH_3 + MgClOH$

clorură de etil-magneziu — etan

$$Al_4C_3 + 12H_2O \longrightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4$$

• Carbura de aluminiu (Al_4C_3) și carbura de beriliu (Be_2C) reacționează energic cu apa sau cu acizii diluați formând metan.

Metanul

Proprietăți chimice

1. Clorurarea

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} CH_2Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} CCl_4$$

2. Oxidarea la aldehidă formică

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[400-600°C]{\text{oxizi de azot}} CH_2O + H_2O$$

3. Conversia catalitică a metanului

$$CH_4 + H_2O \xrightleftharpoons{(Ni,\ 650\text{-}1000°C)} CO + 3H_2 \qquad CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$$

4. Amonoxidarea

$$CH_4 + NH_3 + \tfrac{3}{2}O_2 \xrightarrow{(Pt,\ 1000°C)} HCN + 3H_2O$$

5. Descompunerea termică în acetilenă și hidrogen (vezi pag. 85)

$$2CH_4 \xrightarrow{(1500°C)} C_2H_2 + 3H_2$$

Utilizări

Cele mai importante utilizări ale alcanilor sunt: combustibili (metanul, propanul, butanul etc.), carburanți (benzina, motorina, kerosenul), solvenți (n-hexanul etc.), materie primă în industria chimică pentru obținerea maselor plastice, a cauciucului sintetic, a săpunurilor, a detergenților etc.

Ciclopentanul este utilizat ca agent frigorific, iar ciclopropanul ca anestezic.

PROBLEME

3.1. Se se identifice următoarele hidrocarburi caracterizate prin:

a) hidrocarbura A este o hidrocarbură saturată cu catenă aciclică ramificată care are un atom de carbon cuaternar și conține 83,72% C;

b) hidrocarbura B este o hidrocarbură cu NE=0, are d_{acr}=2,4914 g/L și este izomerul care are în moleculă cel mai mare număr de atomi de carbon primari;

c) hidrocarbura C este o hidrocarbură gazoasă saturată cu NE=1 și are ρ^0=1,875 g/L;

d) hidrocarbura D este o hidrocarbură saturată cu catenă aciclică liniară și are raportul de masă C:H = 24:5;

e) hidrocarbura E este o hidrocarbură saturată cu catenă ciclică, are molecula formată din 18 atomi și are un singur atom de carbon secundar;

f) hidrocarbura F este o hidrocarbură gazoasă cu NE=0 și are ρ=3,75 g/L la 4,1 atm și 127°C;

g) hidrocarbura G este o hidrocarbură saturată cu catenă aciclică, are raportul dintre numărul atomilor de hidrogen și numărul atomilor de carbon din moleculă egal cu 2,2857 și este izomerul care nu are în moleculă atomi de carbon secundari.

3.2. O hidrocarbură cu NE=0 are raportul de masă C:H = 36:7.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii.

b) Să se determine compoziția procentuală de masă a acestei hidrocarburi.

c) Să se calculeze masa de hidrocarbură ce conține 7 kg de hidrogen.

d) Să se scrie formulele plane ale izomerilor cu această formulă moleculară și să se indice denumirile acestor izomeri.

e) Să se identifice izomerul X cu p.f. cel mai ridicat și izomerul Y cu p.f. cel mai scăzut.

f) Să se identifice izomerul Z care nu are în moleculă atomi de carbon secundari și să se scrie ecuațiile următoarelor reacții:

$$Z + Cl_2 \xrightarrow{(\text{lumină})}$$

$$X \xrightarrow[-H_2]{(t^\circ C)}$$

g) Să se calculeze volumul (c.n.) de clor (Cl_2) care reacționează cu 129 kg de izomer Z, știind că se obțin numai compuși monoclorurați și că reacția este totală.

h) Să se calculeze masa de izomer Z care consumă la ardere 1596 m^3 (c.n.) de aer cu 20% O_2, procente volumetrice.

3.3. O hidrocarbură A are molecula formată din trei atomi de carbon primari, un atom de carbon secundar și un atom de carbon terțiar, toți atomii de carbon fiind hibridizați sp^3.

a) Să se scrie formula plană a hidrocarburii A.

b) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A și să se calculeze raportul de masă C:H.

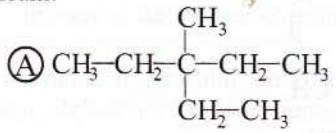
c) Să se determine numărul de covalențe σ din 144 mg de hidrocarbură A.

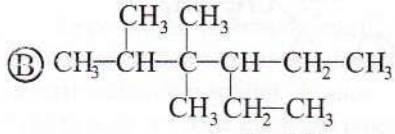
d) Să se scrie formula plană a izomerului B care are p.f. mai ridicat decât cel al hidrocarburii A.

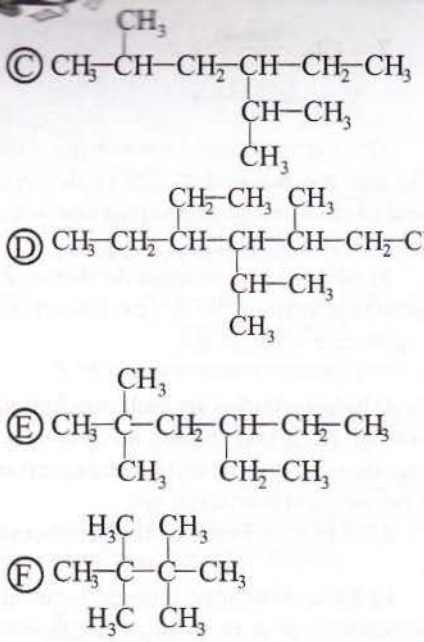
e) Să se scrie formulele plane și, după caz, formulele structurale ale compușilor monoclorurați obținuți din reacția izomerului A cu clorul la lumină și să se precizeze numărul acestora.

f) Să se calculeze volumul de aer, măsurat la 27°C și 760 mmHg, cu 20% O_2, procente volumetrice, consumat la arderea a 288 g de hidrocarbură A.

3.4. Să se stabilească denumirea următorilor izoalcani:



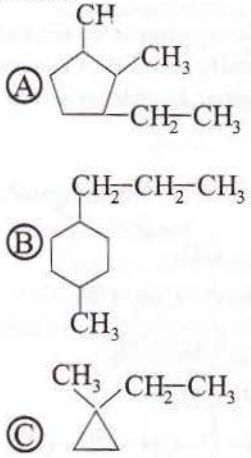




3.5. Să se scrie formulele plane ale următorilor alcani:

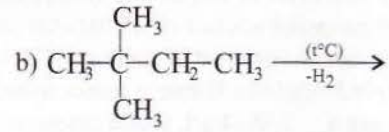
a) n-octan;
b) 2,2,3-trimetilbutan;
c) 3,5-dietil-4-metilheptan;
d) 1-etil-3-izopropilciclohexan;
e) 1,1,4,4-tetrametilciclohexan.

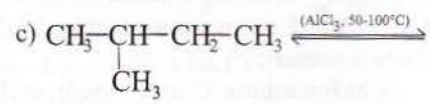
3.6. Să se stabilească denumirea următorilor cicloalcani:

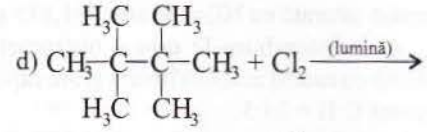


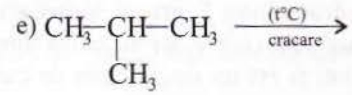
3.7. Să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:

a) $CH_4 + 3Cl_2 \xrightarrow{\text{(lumină)}}$

b) 

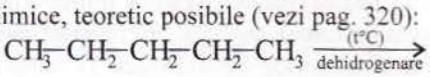
c) 

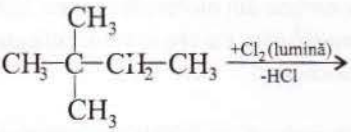
d) 

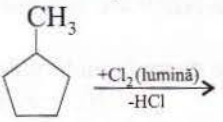
e) 

f) $C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow$

3.8. Să se identifice compușii organici (inclusiv stereoizomeri) rezultați din următoarele reacții chimice, teoretic posibile (vezi pag. 320):

a) 

b) 

c) 

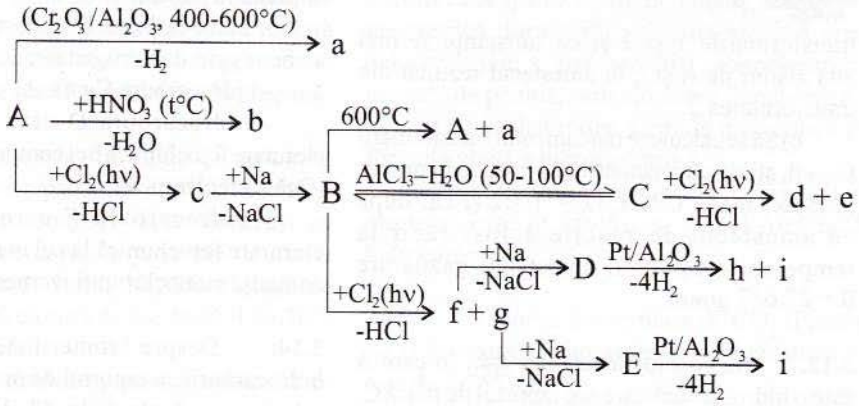
d)

3.9. O hidrocarbură A cu compoziția 80% C și 20% H, procente de masă, inițiază schema de reacții 3.1.

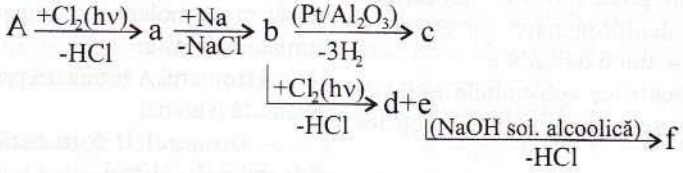
a) Să se identifice hidrocarbura A și celelalte substanțe din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Dacă transformarea A → a are loc cu un randament de 75%, să se afle presiunea ce se crează într-un recipient cu volumul de 100 L, la 27°C, știind că inițial au fost în recipient 10

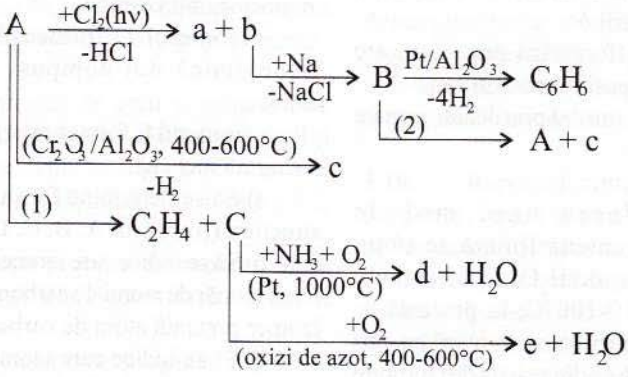
Schema 3.1.



Schema 3.2.



Schema 3.3.



moli de hidrocarbură A.

c) Să se arate care dintre substanțele A, B, C, D, E, sunt izomere.

3.10. Izomerii A, B, C ai hidrocarburii cu raportul de masă C:H = 5:1 și densitatea vaporilor față de oxigen d_{O_2} = 2,25 dau următoarele transformări:

1) schema 3.2.

2) B $\xrightarrow{(Cr_2O_3/Al_2O_3,\ t°C)}$ g

3) C $\xrightarrow{\text{cracare}}$ h (amestec de hidrocarburi)

A este izomerul cu punctul de fierbere cel mai scăzut și C izomerul cu punctul de fierbere cel mai ridicat.

a) Să se determine formula moleculară și structurile izomerilor A, B, C și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate.

b) Dacă amestecul h conține 25% CH_4, 10% C_2H_6, 10% C_3H_8, 10% izomer C (procente volumetrice) să se calculeze:

- randamentul reacției de cracare;
- procentul de izomer C transformat în CH_4;
- volumul amestecului h, măsurat la 127°C și 2 atm, obținut din 144 kg de izomer C.

3.11. Se consideră schema de reacții 3.3.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se arate ce procese chimice reprezintă

transformările 1 și 2 și ce substanțe se mai află alături de A și c în amestecul rezultat din transformarea 2.

c) Să se calculeze randamentul transformării C → d, știind că reactanții se introduc în proces în raport molar $C:NH_3:O_2 = 1:1:2$ și că, după ce amestecul de reacție a fost răcit la temperatura camerei, amestecul gazos are $\overline{\mu} = 27,657$ g/mol.

3.12. Se consideră schema 3.4., în care A este o hidrocarbură care are raportul de masă C:H = 5,14:1 și care poate forma o hidrocarbură aromatică prin dehidrogenare, iar B este o hidrocarbură cu 4 atomi de carbon.

a) Să se identifice substanțele indicate în schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se indice structura următorilor izomeri ai hidrocarburii A:

- izomerul care formează prin clorurare fotochimică doi compuși monoclorurați;
- izomerul care formează prin dehidrogenare o singură alchenă.

3.13. Prin arderea unui mol de hidrocarbură A cu catenă liniară se obțin 176 g de CO_2 și 90 g de H_2O. Hidrocarbura A se încălzește la 50-100°C, în prezență de $AlCl_3$, iar amestecul rezultat se tratează cu clor la 500°C. Se consideră că din reacția de clorurare rezultă numai derivați monoclorurați.

a) Să se identifice hidrocarbura A și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Dacă amestecul de compuși monoclorurați s-ar trata cu Na, în condițiile reacției Würtz, să se indice numărul de hidrocarburi ce ar putea rezulta teoretic.

c) Să se identifice următoarele hidrocarburi obținute la punctul b:

- hidrocarbura B care nu poate forma alchene prin dehidrogenare;
- hidrocarbura C cu catenă liniară;
- hidrocarbura D care formează prin clorurare fotochimică trei compuși monoclorurați (fără stereoizomeri);
- hidrocarbura E care conduce prin clorurare fotochimică la cel mai mare număr de compuși monoclorurați izomeri.

3.14. Despre izomerii A, B, C, D, E ai hidrocarburii cu raportul de masă C:H = 5,14:1 și cu masa molară de 43 de ori mai mare decât masa molară a hidrogenului, se cunosc următoarele date:

- izomerul A formează prin dehidrogenare avansată o arenă;
- izomerul B formează prin clorurare fotochimică cel mai mare număr de compuși monoclorurați izomeri;
- izomerul D formează prin clorurare fotochimică doi compuși monoclorurați izomeri;
- izomerul E formează prin dehidrogenare o singură alchenă.

a) Să se determine formula moleculară și structura izomerilor A, B, C, D, E.

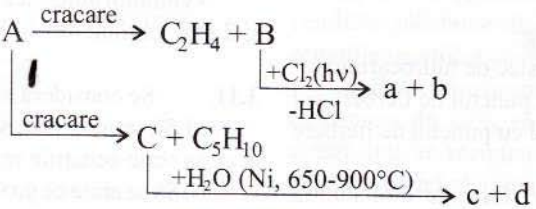
b) Să se indice care izomer prezintă cel mai mare număr de atomi de carbon secundari și care izomer prezintă atom de carbon cuaternar.

c) Să se indice care izomer formează prin dehidrogenare numai alchene ce nu prezintă izomerie geometrică.

d) Să se aranjeze izomerii A, B, C, D, E în ordinea creșterii punctului de fierbere.

e) Se consideră că izomerul D formează prin cracare un amestec de hidrocarburi în care, pe lângă alcani, se află numai alchenele 3-metil-1-butenă și propenă în procent molar de 25%

Schema 3.4.



și respectiv 20%. Să se calculeze compoziția exprimată în procente molare și masa molară medie a amestecului de reacție, precum și procentul de izomer D transformat în propenă.

3.15. Un amestec de butan și izobutan este tratat cu clor gazos la 300°C, rezultând un amestec de compuși monoclorurați cu următoarea compoziție, în procente de masă: 10,33% clorură de butil, 10,33% clorură de izobutil, 33,57% clorură de sec-butil și 45,76% clorură de terț-butil.

a) Să se calculeze raportul molar butan : izobutan în amestecul inițial considerând transformarea totală.

b) Să se calculeze raportul molar compuși cloruraţi primari : secundari : terțiari în amestecul final.

c) Dacă randamentul de transformare a clorului este de 90%, să se calculeze volumul de clor măsurat la 127°C și 4 atm necesar pentru a obține 50 kg de amestec de compuși cloruraţi.

3.16. Un amestec de etan și propan este supus procesului de piroliză. Știind că etanul și propanul se transformă total și că în amestecul final raportul molar $CH_4 : C_2H_4 : C_3H_6$ este 1:2:2, să se calculeze:

a) compoziția procentuală molară, masa molară medie și densitatea față de aer a amestecului final;

b) raportul molar etan : propan în amestecul inițial precum și densitatea acestui amestec la 27°C și 1 atm;

c) randamentul reacției de dehidrogenare a propanului;

d) variația presiunii în vasul de reacție, considerând temperatura constantă;

e) volumul (c.n.) de hidrogen de puritate 98% ce se poate separa din 8 m^3 (c.n.) de amestec de piroliză, dacă la separarea amestecului se pierde 5% din cantitatea de hidrogen.

3.17. Diferența dintre masa oxigenului necesar arderii unui mol de hidrocarbură A cu masa moleculară 84 și masa molară a hidrocarburii A este 204. Hidrocarbura A nu decolorează apa de brom, nu prezintă izomerie geometrică, formează o singură alchenă prin dehidrogenare și trei compuși monocloruraţi, izomeri de poziție, prin clorurare fotochimică.

a) Să se determine formula moleculară și formula plană a hidrocarburii A.

b) Să se indice structura compușilor cloruraţi care în reacție cu zincul formează hidrocarbura A.

3.18. Raportul dintre masa de CO_2 și masa de H_2O rezultate din arderea unui izoalcan A este de 1,9555.

a) Să se identifice izoalcanul.

b) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice de mai jos și să se indice natura transformărilor:

$$A \rightarrow B + H_2$$

$$A \rightarrow CH_4 + C$$

$$A \xrightarrow[+HCl]{+Cl_2\,(v)} D + E$$

c) Știind că în amestecul rezultat la descompunerea termică a izoalcanului A raportul molar $CH_4 : H_2 : A = 1:3:0,5$, să se calculeze randamentul reacției de dehidrogenare și procentul de izoalcan netransformat.

3.19. Raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de hidrogen din molecula unui compus monoclorurat B, provenit dintr-o hidrocarbură saturată cu catenă ciclică A, are valoarea 6,5454. Hidrocarbura saturată A se dehidrogenează cu aromatizare.

a) Să se identifice hidrocarbura saturată A.

b) Să se calculeze volumul de clor, măsurat la 17°C și 5,8 atm, care reacționează cu 168 kg de de hidrocarbură A, conform ecuației:

$$A + Cl_2 \rightarrow B + HCl$$

c) Să se calculeze masa de hidrocarbură aromatică rezultată prin dehidrogenarea a 168kg de hidrocarbură A, dacă randamentul reacției este de 80%.

3.20. Un amestec echimolecular de metan, etan și propan cu masa de 18 kg este ars în cantitatea stoechiometrică de aer (cu 20% O_2, procente volumetrice). Să se calculeze:

a) compoziția procentuală de masă a amestecului de alcani;

b) volumul (c.n.) de aer necesar arderii amestecului de alcani;

c) densitatea față de aer a amestecului gazos după ardere, considerând reacțiile totale și temperatura amestecului de 20°C.

3.21. Prin arderea unei probe cu masa de 436 g dintr-un amestec de doi normal alcani omologi se obțin 123 L de CO_2, măsurați la 17°C și 5,8 atm.

Alcanul inferior are densitatea față de hidrogen $d_{H_2} = 22$.

a) Să se identifice cei doi alcani.

b) Să se determine compoziția amestecului de alcani, exprimată în procente volumetrice.

c) Să se calculeze volumul (c.n.) de aer, cu 20% O_2 în volume, necesar arderii amestecului.

3.22. Un amestec, format din două hidrocarburi saturate cu catenă aciclică A și B, cu volumul (c.n.) de 134,4 L este ars în aer, rezultând 1056 g de CO_2. 1:2 este raportul molar în care se află hidrocarburile A și B în amestecul considerat, dar și raportul dintre numărul de atomi de hidrogen din moleculele celor două hidrocarburi.

O altă probă din acest amestec, identică cu prima, este tratată cu clor gazos în prezența luminii. Se consideră că se obțin numai compușii diclorurați.

a) Să se identifice hidrocarburile A și B, știind că hidrocarbura B nu poate forma alchene.

b) Să se calculeze volumul (c.n.) de aer, cu 20% O_2, necesar combustiei amestecului, dacă oxigenul este în exces de 10%.

c) Să se determine masa amestecului de compuși diclorurați și să se indice numărul de compuși diclorurați din acest amestec.

d) Să se calculeze masa soluției, de concentrație 30%, care se poate obține prin dizolvarea în apă a acidului clorhidric rezultat din reacția de clorurare.

3.23. Hidrocarbura A care dă reacțiile indicate de ecuațiile chimice de mai jos este hidrocarbura cu cel mai mare conținut în hidrogen (25%).

1) $a + H_2O \xrightleftharpoons{300\text{-}1000^\circ C} a + 3b$

2) $A + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow[1000^\circ C]{Pt} c + 3d$

3) $2A \xrightarrow{1500^\circ C} e + 3b$

4) $A \xrightarrow{1000^\circ C} f + 2b$

5) $A + O_2 \xrightarrow[400\text{-}600^\circ C]{\text{oxizii de azot}} g + d$

6) $A + 4Cl_2 \xrightarrow{500^\circ C} h + 4i$

Considerând că în fiecare reacție se consumă 4 kmoli de hidrocarbură A cu un randament de 90%, să se determine:

a) volumul amestecului gazos a+3b, măsurat la 137°C și 4,1 atm;

b) masa de substanță c de puritate 98%;

c) presiunea creată de compusul e într-un recipient cu volumul de $10m^3$, la 17°C;

d) masa de substanță f;

e) masa soluției de concentrație 40% obținută prin dizolvarea compusului g în apă;

f) masa de solvent h de puritate 96%.

3.24. Să se așeze alcanii izomeri cu formula moleculară $C_{n+2}H_{n^2-2n+6}$ în ordinea crescătoare a punctelor de fierbere.

3.25 Un amestec de metan și etan conține 78,94% C. Să se determine:

a) raportul molar CH_4:C_2H_6 din amestec;

b) compoziția procentuală de masă a amestecului.

3.26. Gazele obținute prin combustia a 5600mL (c.n.) de hidrocarbură gazoasă sunt trecute prin două vase spălătoare unul cu acid sulfuric, iar celălalt cu lapte de var. La sfârșit se constată o creștere a masei celor două vase cu 22,5 g și respectiv 44 g.

Să se denumească radicalii monovalenți ai hidrocarburii.

Teste tip A

3.27. Referitor la alcanii izomeri cu formula moleculară $C_{n2-2}H_{3n+7}$, unde n este număr întreg şi pozitiv, sunt corecte afirmaţiile:

A) au formula moleculară C_7H_{16};

B) sunt 11 izomeri (inclusiv stereoizomeri);

C) 3 izomeri conţin câte un atom de carbon cuaternar;

D) izomerul cu catena liniară cea mai scurtă formează prin clorurare fotochimică 4 compuşi monocloruraţi;

E) izomerii ce există sub forma a doi enantiomeri au denumirile: 4-metil-hexan şi 3,4-dimetilpentan;

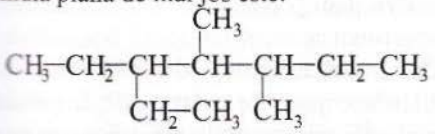
F) toţi izomerii pot forma prin dehidrogenare alchene.

Teste tip B

3.28. Numărul izomerilor cu formula moleculară C_7H_{16} care conţin atomi de carbon terţiari este:

A) 1; B) 8; C) 9;
D) 10; E) 0.

3.29. Denumirea corectă a izoalcanului cu formula plană de mai jos este:



A) 3,4-dimetil-5-etilheptan;
B) 2,4-dietil-3-metilhexan;
C) 5-etil-3,4-dimetilheptan;
D) 3-etil-4,5-dimetilheptan;
E) izoundecan.

3.30. Numărul izomerilor cu formula moleculară C_6H_{14} care conţin cel mai mare număr de atomi de carbon primari este:

A) 1; B) 2; C) 3;
D) 4; E) 0.

3.31. Hidrocarbura cu formula moleculară C_6H_{14} care nu conţine în moleculă atomi de carbon secundari formează prin clorurare un număr de compuşi monocloruraţi egal cu:

A) 3; B) 0; C) 1;
D) 2; E) 4.

3.32. Denumirea izoalcanului care conţine în moleculă 5 atomi de carbon primari, 1 atom de carbon terţiar şi 1 atom de carbon cuaternar este:

A) izoheptan;
B) 2,3-trimetilbutan;
C) 2-etil-3-metilbutan;
D) 2,2,3,3-tetrametilbutan;
E) 2,2,3-trimetilbutan.

3.33. Numărul hidrocarburilor saturate cu formula moleculară C_5H_{10} care conţin în moleculă un atom de carbon primar este:

A) 0; B) 1; C) 2;
D) 3; E) 4.

3.34. Despre n-alcanul A care dă reacţia de cracare indicată mai jos se cunoaşte că raportul dintre masa relativă a atomilor de carbon şi masa relativă a atomilor de hidrogen din molecula sa are valoarea 5.

$$A \xrightarrow{\text{cracare}} C_3H_6 + a$$

Substanţa a poate forma un număr de compuşi dihalogenaţi egal cu:

A) 2; B) 3; C) 0;
D) 1; E) 4.

3.35. Un amestec de metan şi etan, în care raportul molar $CH_4:C_2H_6 = 1:2$, consumă la ardere 3024 L (c.n.) de aer, cu 20% O_2 procente volumetrice. Volumul ocupat de amestecul supus combustiei, măsurat la 27°C şi 6 atm, este:

A) 604,8 L; B) 3,321 L;
C) 12,3 L; D) 36,9 L;
E) 36,9 m^3.

3.36. Dacă dehidrogenerea etanului aflat într-un recipient închis are loc cu un randament de 80%, variația presiunii din recipient, considerând temperatura constantă, este:
A) presiunea rămâne constantă;
B) scade de 1,8 ori;
C) crește de 0,9 ori;
D) se dublează;
E) crește de 1,8 ori.

3.37. Prin descompunerea termică a unei probe de metan de puritate 98% se obțin, după separarea a 0,8 kmoli de acetilenă, 67,2 m^3 (c.n.) de amestec gazos în care raportul molar CH_4:H_2 = 1:14. Volumul (c.n.) probei de metan introduse în reacție este:
A) 40,32 m^3; B) 45,71 m^3;
C) 41,14 L; D) 45,71 dm^3;
E) 35,84 L.

3.38. O probă cu masa de 2,16 g din produsul unic al monobromurării unui alcan conduce după mineralizare și tratare cu azotat de argint la 5,64 g de precipitat (vezi capitolul 19). Alcanul este:
A) metan; B) etan;
C) neopentan; D) propan;
E) izooctan.

3.39. Pentru un amestec echimolecular de doi izoalcani izomeri care au compoziția procentuală de masă 83,72% C și 16,28% H, raportul dintre numărul atomilor de carbon primari și numărul atomilor de carbon terțiari are valoarea 3. Izoalcanii din amestec sunt:
A) 2-metilbutan și 2,2-dimetilpropan;
B) 2-metilpentan și 3-metilpentan;
C) 3-metilpentan și 2,3-dimetilbutan;
D) 2,2-dimetilpentan și 2,4-dimetilpentan;
E) 2-metilpentan și 2,2-dimetilbutan.

3.40. Prin dehidrogenarea propanului rezultă un amestec gazos cu masa molară medie $\overline{\mu}$ = 26,4 g/mol. Randamentul reacției este:
A) 54,54%; B) 66,66%;
C) 75%; D) 80%;
E) 33,33%.

3.41. Se supun descompunerii termice 2240L (c.n.) de CH_4. Dacă 25% din metan nu se transformă, iar în amestecul final raportul molar $CH_4 : H_2$ = 1:5, volumul (c.n.) de acetilenă rezultat este:
A) 22,4 L; B) 44,8 L; C) 224 L;
D) 560 L; E) 56 L.

3.42. O probă de n-butan cu masa de 348 g este încălzită într-un recipient închis la 100°C în prezență de $AlCl_3$ umedă. În aceste condiții, constanta de echilibru a reacției de izomerizare este k_c = 4. Numărul de moli de izobutan din amestecul de reacție la echilibru și randamentul izomerizării sunt:
A) 4,8 moli și 75%; B) 6 moli și 80%;
C) 4,8 moli și 80%; D) 3 moli și 50%;
E) 6 moli și 100%.

3.43. Un amestec de ciclobutan și metilciclopropan este tratat cu Br_2 în prezența luminii. În amestecul de reacție nu se poate afla:
A) 1,3-dibromo-2-metilpropan;
B) 1,4-dibromobutan;
C) 1,3(S)-dibromobutan;
D) 1,3(R)-dibromobutan;
E) bromociclobutan.

3.44. La descompunerea termică a propanului rezultă un amestec de reacție ce conține 30% C_2H_4 în procente de masă. Dacă tot propanul a reacționat, randamentul de obținere a etenei este:
A) 58,84%; B) 47,16%;
C) 100%; D) 50%;
E) 94,28%.

3.45. La dehidrogenarea propanului se formează propenă și hidrogen. Amestecul gazos rezultat conține 25% H_2 (în volum). Procentul de propan descompus este:

A) 50%; B) 75%; C) 30%;
D) 33,33%; E) 50%.

3.46. Un amestec format din doi alcani omologi, gazoşi, aflaţi în raport molar 1:3, are densitatea $\rho°$=1,808 g/L. Volumul de aer (c.n.) necesar arderii a 13,2 g din alcanul superior este:

A) 112 L; B) 134,4 L; C) 100,8 L;
D) 44,8 L; E) 168 L.

3.47. Doi moli dintr-un alcan necunoscut se ard în exces de oxigen. Gazele rezultate se trec printr-un vas spălător ce conţine 300g de soluţie de acid sulfuric de concentraţie 40%. Formula moleculară a alcanului, ştiind că soluţia finală din vasul spălător are o concentraţie de 25%, este:

A) CH_4; B) C_2H_6; C) C_3H_8;
D) C_4H_{10}; E) C_5H_{12}.

3.48. La tratarea metanului cu vapori de apă în prezenţă de nichel se folosesc 3 moli de metan şi 4 moli de apă. Procentul de metan transformat, ştiind că în amestecul final procentul molar de CO este 18,18%, este:

A) 66,66%; B) 50%; C) 33,33%;
D) 80%; E) 75%.

3.49. Se amestecă 1 mol dintr-un alcan gazos cu cantitatea stoechiometrică de oxigen. După combustie, se formează un volum de gaze (c.n.), în care apa se află sub formă de vapori, cu 22,4 L mai mare decât volumul (c.n.) supus combustiei. Alcanul este:

A) metan; B) propan;
C) hexan; D) butan;
E) etan.

3.50. Procentul cu care creşte volumul gazelor la descompunerea în elemente a unui alcan (C_nH_{2n+2}) gazos este:

A) 50n%; B) 100n%; C) 100(n+1)%;
D) n%; E) 100(n-1)%.

3.51. O probă de metan cu volumul (c.n.) de 78,4 L se descompune termic în vederea obţinerii acetilenei. Ştiind că se formează 6g de carbon şi un amestec gazos care conţine 66,66% H_2, procente molare, conversia utilă şi selectivitatea transformării sunt:

A) 57,142 şi 71,428%;
B) 71,428% şi 80%;
C) 75% şi 80%;
D) 57,142% şi 80%;
E) 50% şi 75%.

Teste tip

3.52. Afirmaţiile corecte referitoare la hidrocarbura cu formula moleculară C_5H_{12} care nu poate forma alchene prin dehidrogenare sunt:

1. are un atom de carbon cuaternar;
2. formează prin cracare metan şi izobutenă;
3. este izomer de catenă cu n-pentanul;
4. este pentanul cu punctul de fierbere cel mai ridicat.

3.53. Despre o hidrocarbură A se cunosc următoarele date:

- raportul masic C:H = 21:4;
- masa molară a monoclorodiderivatului ei este de 1,345 ori mai mare decât masa molară a hidrocarburii;
- nu are în moleculă atomi de carbon terţiari;
- se aromatizează prin dehidrogenare avansată.

Referitor la hidrocarbura A, sunt corecte afirmaţiile:

1. are formula moleculară C_7H_{14};
2. este n-heptanul;
3. are NE = 1;
4. un mol de hidrocarbura A consumă la ardere 246,4 L (c.n.) O_2.

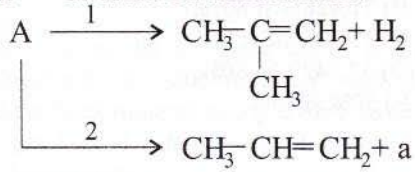
3.54. Referitor la hidrocarbura cu formula moleculară C_7H_{16} care nu are atomi de carbon secundari în moleculă sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 2,2,3-trimetilbutan;
2. are catenă aciclică ramificată;
3. formează prin dehidrogenare o singură alchenă;
4. formează prin clorurare fotochimică trei compuși monoclorurați.

3.55. Referitor la hidrocarbura cu formula moleculară C_7H_{16} care conține în moleculă un atom de carbon asimetric și care formează o arenă prin dehidrogenare avansată, sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 2-metilhexan;
2. are denumirea 3-metilhexan;
3. nu formează amestec racemic;
4. formează prin dehidrogenare avansată toluenul.

3.56. Se consideră transformările:



1. Substanța A este izobutanul.
2. Substanța a este metanul.
3. Reacția 2 este o reacție de cracare.
4. Reacțiile 1 și 2 sunt reacții de cracare.

3.57. Referitor la alcanii: 2-metilpentan (A), n-pentan (B), ciclobutan (C), n-butan (D), neopentan (E) sunt corecte afirmațiile:

1. punctele de fierbere cresc în ordinea: C<D<E<B>A;
2. toți atomii de carbon din moleculele lor sunt hibridizați sp^3;
3. sunt hidrocarburi saturate;
4. toți au aceeași nesaturare echivalentă.

3.58. Un amestec de izomeri cu formula moleculară C_4H_{10} este încălzit la 600°C. Considerând că au loc numai reacții de cracare și că reacțiile sunt totale, referitor la amestecul rezultat din reacție, sunt corecte afirmațiile:

1. nu conține alcani;
2. conține metan, etan, etenă și propenă;
3. conține butene și izobutenă;
4. are masa molară medie cuprinsă între 16g/mol și 42 g/mol.

3.59. Un amestec de metan și clor este iluminat puternic. Se obține un amestec de compuși cloruraţi format din: 3 moli de CH_3Cl, 2 moli de CH_2Cl_2, 1 mol de $CHCl_3$ și 0,5 moli de CCl_4. Sunt corecte afirmațiile:

1. s-au introdus în reacție cel puțin 6,5 moli de CH_4;
2. amestecul de metan și clor avea un volum (c.n.) de cel puțin 414,4 L;
3. din acidul clorhidric rezultat din reacție se obțin cel mult 1460 g de soluție de concentrație 30%;
4. masa molară medie a amestecului de compuși halogenați este de cel puțin 79,67 g/mol.

3.60. Un balon este umplut cu amestec de metan și izobutan. Condiția ca balonul să se ridice în aer este:

1. în 0,652 moli de amestec să se afle cel puțin 0,452 moli de CH_4;
2. amestecul să fie echimolecular;
3. raportul dintre masa izobutanului și masa metanului din amestec să fie mai mic de 1,61;
4. masa molară medie a amestecului să fie mai mare de 28,9.

3.61. Un amestec format din 10 moli de n-butan și x moli de izobutan este încălzit într-un recipient închis la 100°C în prezență de $AlCl_3$ umedă. După stabilirea echilibrului în amestecul de reacție se află 9,6 moli de izobutan. Cunoscând $k_c=4$, sunt corecte afirmațiile:

1. în amestecul inițial se află 2 moli de izobutan;
2. s-au transformat 7,6 moli de n-butan;
3. procentul de butan netransformat este de 24%;
4. randamentul izomerizării este de 80%.

4 Alchene

Caracterizare generală

• Alchenele sunt hidrocarburi nesaturate cu o legătură dublă şi catenă aciclică liniară sau ramificată.

• Alchenele au formula generală C_nH_{2n} şi NE=1.

• Toate alchenele au aceeaşi formulă procentuală : 85,71% C şi 14,28% H.

Denumire

• Din numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon în moleculă ca şi alchena, se înlocuieşte sufixul **-an** cu sufixul **-enă**.

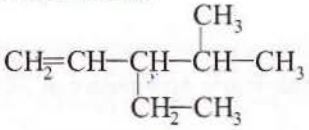
Exemple: $CH_2=CH_2$ etenă $CH_3-CH=CH_2$ propenă

• Pentru alchenele cu aceeaşi catenă, care se diferenţiază prin poziţia legăturii duble în catenă, se indică în faţa denumirii numărul atomului de carbon din catenă după care urmează legătura dublă. Se numerotează catena astfel încât să se obţină indicele de poziţie cel mai mic.

Exemple: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ 1-butenă $CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-butenă

• Izoalchenele se denumesc asemănător cu izoalcanii, alegând cea mai lungă catenă liniară care conţine legătura dublă şi sensul de numerotare a catenei pentru care indicele de poziţie al legăturii duble este cel mai mic.

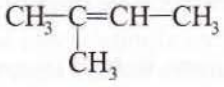
Exemplu:



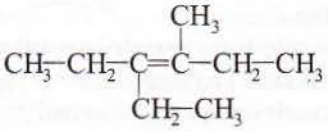
3-etil-4-metil-1-pentenă

• Dacă dubla legătură are acelaşi indice de poziţie, indiferent de sensul de numerotare a catenei principale, numerotarea acesteia se face astfel încât ramificaţiile să aibă indicii de poziţie cei mai mici.

Exemple:



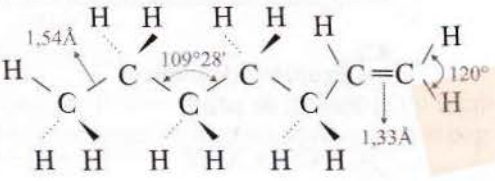
2-metil-2-butenă



3-etil-4-metil-3-hexenă

Structură

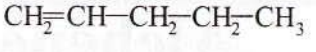
În molecula unei alchene, atomii de carbon uniţi prin legătură dublă sunt hibridizaţi sp^2, restul atomilor de carbon sunt hibridizaţi sp^3.



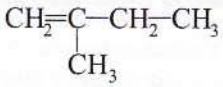
Izomerie

• Alchenele cu aceeași formulă moleculară care diferă prin aranjamentul atomilor de carbon în moleculă sunt izomeri de catenă.

Exemplu:



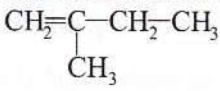
1-pentenă



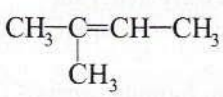
2-metil-1-butenă

• Alchenele cu aceeași formulă moleculară și cu aceeași catenă care diferă prin poziția dublei legături în catenă sunt izomeri de poziție.

Exemplu:



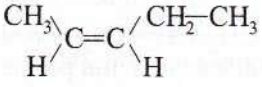
2-metil-1-butenă



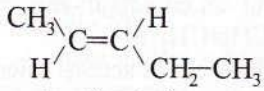
2-metil-2-butenă

• Alchenele cu aceeași formulă moleculară, cu aceeași catenă și cu aceași poziție a dublei legături în catenă, care diferă prin orientarea substituenților atomilor de carbon dublu legați față de legătura dublă sunt izomeri geometrici. Prezintă izomerie geometrică alchenele în care fiecare atom de carbon din dubla legătură este legat de doi substituenți diferiți (vezi pag. 23, 24).

Exemplu:



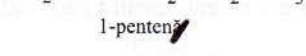
cis-2-pentenă



trans-2-pentenă

• Alchenele și cicloalcanii cu aceeași formulă moleculară sunt izomeri de funcțiune.

Exemplu:



1-pentenă

ciclopentan

Proprietăți fizice

• Moleculele alchenelor sunt nepolare sau foarte slab polare și între ele se exercită interacțiuni slabe de tip van der Waals.

• Alchenele inferioare (C_2—C_4) sunt gaze la temperatura obișnuită, termenii mijlocii sunt substanțe lichide, iar termenii superiori sunt substanțe solide.

Punctele de topire și de fierbere ale alchenelor sunt mai mici decât cele ale alcanilor corespunzători.

Punctele de fierbere ale izomerilor cis sunt mai mari decât ale izomerilor trans, din cauza polarității mai mari a moleculelor cu configurație cis.

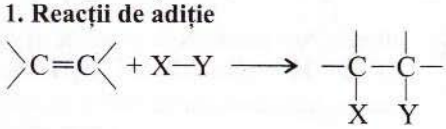
Punctele de topire ale izomerilor trans sunt mai ridicate decât ale izomerilor cis, deoarece configurația trans permite o apropiere mai mare a moleculelor.

• Alchenele sunt insolubile în apă, sunt solubile în solvenți organici.

• Densitatea alchenelor lichide este mai mică decât densitatea apei.

Proprietăți chimice

1. Reacții de adiție



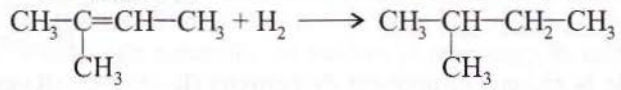
1.1. Adiția hidrogenului (vezi pag. 341)

$C_nH_{2n} + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}$

alchenă — alcan

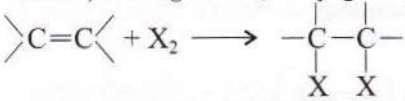
Condiții:
- catalizator (Ni, Pt, Pd).

Exemplu:



2-metil-2-butenă — 2-metilbutan

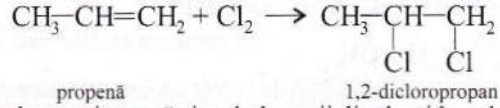
1.2. Adiția halogenilor (vezi pag. 327)



X = Cl, Br

Condiții:
- soluții de halogen (Cl_2, Br_2) în solvenți nepolari (CCl_4, CH_2Cl_2).

Exemplu:

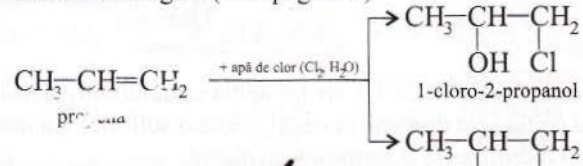


propenă — 1,2-dicloropropan

- Alchenele reacționează și cu halogenii dizolvați în solvenți polari (apă, alcool). În acest caz, majoritar este compusul rezultat prin adiția la dubla legătură a unui atom de halogen și a unui fragment din molecula solventului (—OH, —OR).

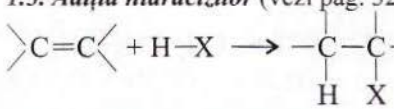
În cazul alchenelor nesimetrice, fragmentul solventului (—OH, —OR) se fixează la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen. (vezi pag. 328)

Exemplu:



propenă — 1-cloro-2-propanol; 1,2-dicloropropan

1.3. Adiția hidracizilor (vezi pag. 326 - 327)

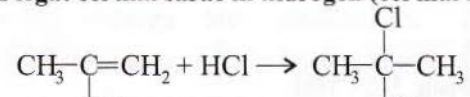


X = Cl, Br, I

- Reactivitatea hidracizilor în reacția de adiție scade în ordinea HI>HBr>HCl.
- Adiția HCl necesită prezența unui catalizator ($HgCl_2$).
- Adiția hidracizilor la alchene nesimetrice are loc cu respectarea regulii lui Markovnikov.

La adiția hidracizilor la alchene nesimetrice, atomul de halogen se fixează la atomul de carbon dublu legat cel mai sărac în hidrogen (cel mai substituit).

Exemplu:



2-metilpropenă — 2-cloro-2-metilpropan

- Adiția hidracizilor la unele alchene nesimetrice în care atomii de carbon dublu legați sunt la fel de substituiți poate fi neorientată, rezultând un amestec de izomeri de poziție (vezi pag. 326).

Exemplu: $CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 + HBr$ (2-pentenă) → $CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3$ 2-bromopentan; → $CH_3-CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ 3-bromopentan

• Adiția HBr la alchene în prezență de peroxizi (R—O—O—R) este o adiție anti-Markovnikov. Ceilalți hidracizi (HCl, HI) nu dau adiție anti-Markovnikov.

Exemplu: $CH_3-CH=CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-Br$ (propenă → 1-bromopropan)

1.4. Adiția apei

$>C=C< + H-OH \longrightarrow -\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$

Condiții:
• în prezența acizilor tari (H_2SO_4).

• Etena necesită o soluție concentrată (98%) de H_2SO_4. Alchenele care conțin în moleculă atomi de carbon dublu legați terțiari sau cuaternari reacționează în prezența unei soluții de H_2SO_4 de concentrație mai mică (60%).

• Adiția apei la alchenele nesimetrice are loc cu respectarea regulii lui Markovnikov.

Exemplu: $CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{(H_2SO_4)} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ (propenă → 2-propanol)

$C_3H_6 + H_2O \rightarrow C_3H_8O$

• Inițial, la temperaturi joase (0-25°C), are loc adiția acidului sulfuric la legătura dublă din alchenă, cu formarea unui sulfat acid de alchil (ester al acidului sulfuric). La încălzire în prezența apei, sulfatul acid de alchil hidrolizează și formează un alcool.

$>C=C< + HOSO_3H \longrightarrow -\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OSO_3H}{\underset{|}{C}}- \xrightarrow[+H_2SO_4]{+H_2O} -\overset{H}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$

• În industrie: $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow[(H_3PO_4/Al_2O_3)]{(250°-300°C,\ 70\text{-}80\ atm)} CH_3-CH_2-OH$

2. Reacția de polimerizare

$n>C=C< \longrightarrow -\left(\overset{|}{C}-\overset{|}{C}\right)_n-$

Condiții:
• diferite în funcție de natura alchenei.

Exemple: $nCH_2=CH_2 \longrightarrow -(CH_2-CH_2)_n-$ (etenă → polietenă)

$nCH_3-CH=CH_2 \longrightarrow -\left(\overset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right)_n-$ (propenă → polipropenă)

3. Reacția de oxidare

3.1. Oxidarea blândă (vezi pag. 345 - 346)

$>C=C< + [O] + H_2O \longrightarrow -\overset{OH}{\underset{|}{C}}-\overset{OH}{\underset{|}{C}}-$ (diol vicinal)

Condiții:
• soluție apoasă neutră sau slab bazică de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer);
• temperatura camerei.

$2K\overset{+7}{Mn}\overset{-2}{O_4} + H_2O \rightarrow 2KOH + 2\overset{+4}{Mn}O_2 + 3\overset{0}{[O]}$

$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+3e^-} \overset{+4}{Mn}$ reducere, $\overset{+7}{Mn}$ agent oxidant | 2

$\overset{-2}{O} \xrightarrow{-2e^-} \overset{0}{O}$ oxidare, $\overset{-2}{O}$ agent reducător | 3

• Reactivul Baeyer este un oxidant slab şi în prezenţa sa se scindează numai legătura π din dubla legătură, nu şi legătura σ.

• Pentru deteminarea numărului de oxidare al unui atom de carbon dintr-un compus organic se însumează:

-1 pentru fiecare legătură C—H;

0 pentru fiecare legătură C—C;

+1 pentru fiecare legătură C—nemetal (O, S, N, F, Cl, Br, I).

Exemplu: $3CH_3-\overset{0}{C}(CH_3)=\overset{-2}{C}H_2 + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 4H_2O \longrightarrow 3CH_3-\overset{+1}{C}(CH_3)(OH)-\overset{-1}{C}H_2(OH) + 2KOH + 2\overset{+4}{Mn}O_2$

izobutenă

2-metil-1,2-propandiol

$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+3e^-} \overset{+4}{Mn}$ reducere | 2

$\overset{0}{C} \xrightarrow{-1e^-} \overset{+1}{C}$, $\overset{-2}{C} \xrightarrow{-1e^-} \overset{-1}{C}$ } oxidare | 3

• Etandiolul, numit uzual glicol, se obţine industrial prin oxidarea catalitică a etenei, urmată de hidroliza oxidului de etenă.

$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{(Ag,\ 250^oC)} H_2C(O)CH_2 \xrightarrow{+H_2O} CH_2(OH)-CH_2(OH)$

etenă — oxid de etenă — 1,2-etandiol (glicol)

3.2. Oxidarea energică

$R-CH=CH_2 + 5[O] \longrightarrow R-COOH + CO_2 + H_2O$

$R-C(R)=CH_2 + 4[O] \longrightarrow R-C(=O)-R + CO_2 + H_2O$

Condiţii:

• soluţie apoasă de $K_2Cr_2O_7$ sau $KMnO_4$ acidulată cu H_2SO_4.

$K_2\overset{+6}{Cr_2}\overset{-2}{O_7} + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[\overset{0}{O}]$

$\overset{+6}{Cr} \xrightarrow{+3e^-} \overset{+3}{Cr}$ reducere, $\overset{+6}{Cr}$ agent oxidant | 2

$\overset{-2}{O} \xrightarrow{-2e^-} \overset{0}{O}$ oxidare, $\overset{-2}{O}$ agent reducător | 3

$2K\overset{+7}{Mn}\overset{-2}{O_4} + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 3H_2O + 5[\overset{0}{O}]$

$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e^-} \overset{+2}{Mn}$ reducere, $\overset{+7}{Mn}$ agent oxidant | 2

$\overset{-2}{O} \xrightarrow{-2e^-} \overset{0}{O}$ oxidare, $\overset{-2}{O}$ agent reducător | 5

• Oxidarea energică a alchenelor are loc cu scindarea ambelor legături σ şi π din dubla legătură. În funcţie de structura alchenei se obţin diferiţi compuşi:

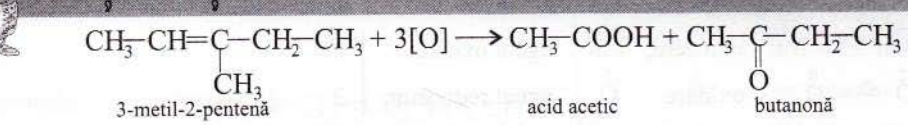
$H_2C= \xrightarrow{+3[O]} CO_2 + H_2O$

$RHC= \xrightarrow{+2[O]} R-C(=O)-OH$ acid

$R_2C= \xrightarrow{+[O]} R_2C=O$ cetonă

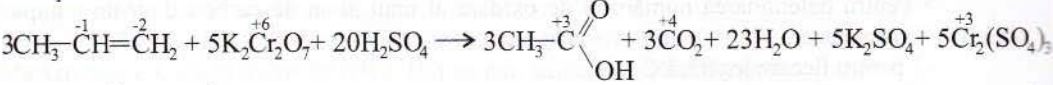
Exemple: $CH_2=CH_2 + 6[O] \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

etenă

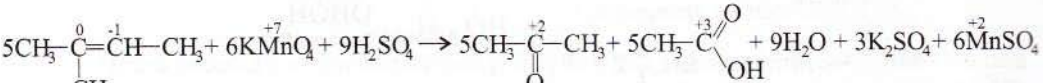


• Oxidarea energică a alchenelor este un proces redox.

Exemple:

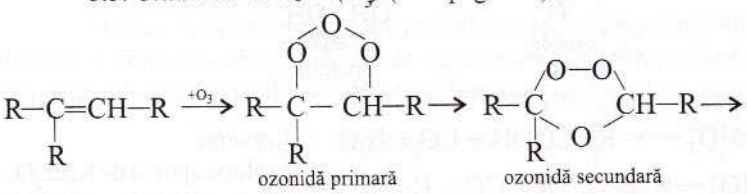


$\overset{+6}{Cr} \xrightarrow{+3e^-} \overset{+3}{Cr}$ reducere ($3e^-$ acceptați)	10
$\overset{-1}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{+3}{C}$ } oxidare ($10e^-$ cedați)	3
$\overset{-2}{C} \xrightarrow{-6e^-} \overset{+4}{C}$	

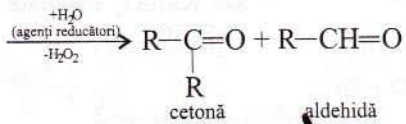


$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e^-} \overset{+2}{Mn}$ reducere ($5e^-$ acceptați)	6
$\overset{0}{C} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+2}{C}$ } oxidare ($6e^-$ cedați)	5
$\overset{-1}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{+3}{C}$	

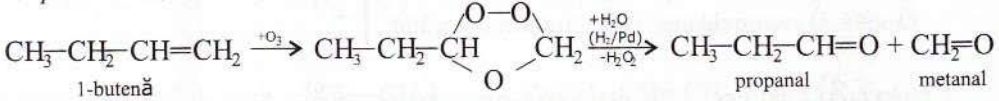
3.3. Oxidarea cu ozon (O_3) (vezi pag. 348)



Condiții:
- oxigen cu 5-6% O_3;
- agenți reducători (H_2/Pd, Zn + CH_3COOH).



Exemplu:



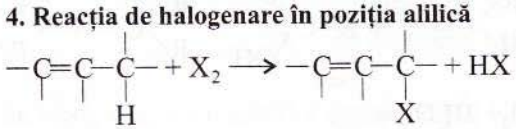
• În absența unui mediu reducător, apa oxigenată (H_2O_2) rezultată din această reacție oxidează aldehidele la acizi.

3.4. Arderea

$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$

Exemplu: $C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$

4. Reacția de halogenare în poziția alilică



Condiții:
- temperaturi ridicate (300 - 500°C).

unde X = Cl, Br

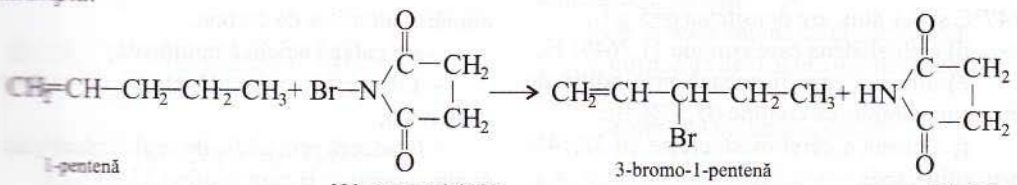
Exemple:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{(500°C)} CH_2{=}CH{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + HCl$$

propenă — 3-cloropropenă (clorură de alil)

• Bromurarea unei alchene în poziția alilică se poate realiza și prin încălzirea alchenei, în soluție de CCl_4, cu N-bromosuccinimidă.

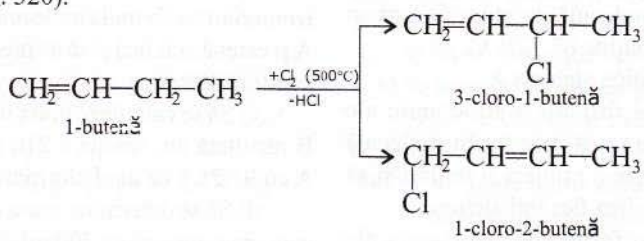
Exemplu:



1-pentenă — N-bromosuccinimidă — 3-bromo-1-pentenă — succinimidă

• Din aceste reacții de halogenare, pe lângă produșii de substituție alilică, se obțin și alți produși (vezi pag. 320).

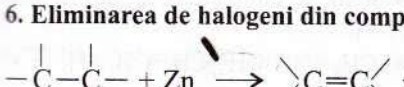
Exemplu:



1-butenă — 3-cloro-1-butenă — 1-cloro-2-butenă

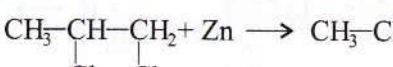
Metode de obținere a alchenelor

1. **Dehidrogenarea alcanilor** (vezi pag. 36)
2. **Cracarea alcanilor** (vezi pag. 36)
3. **Dehidrohalogenarea compușilor monohalogenați** (vezi pag. 126, 334, 335)
4. **Deshidratarea alcoolilor** (vezi pag. 141, 142, 337)
5. **Hidrogenarea parțială a alchinelor** (vezi pag. 80, 342)
6. **Eliminarea de halogeni din compuși dihalogenați vicinali**



Condiții:
• încălzire cu pulbere de zinc în etanol.

Exemplu:



1,2-dicloropropan — propenă

Utilizări

Alchenele sunt materii prime importante în sinteza organică. Din alchene se pot obține: compuși halogenați, cauciuc, mase plastice, detergenți, emulgatori, solvenți etc.

4.1. Să se determine formula moleculară a următoarelor hidrocarburi:

a) alchena cu masa molară μ=98 kg/kmol;

b) alchena gazoasă cu densitatea în condiții normale ρ^0=1,25 g/L;

c) hidrocarbura gazoasă cu NE=1 care, la 147°C și 4,1 atm, are densitatea ρ=5 g/L;

d) cicloalchena care conține 11,764% H;

e) alchena care formează prin adiție de brom un compus ce conține 65,57% Br;

f) alchena a cărei masă crește cu 32,14% prin adiția apei.

4.2. O alchenă A formează prin hidrogenare un alcan care are în moleculă un atom de carbon cuaternar și care conține 83,72% C.

a) Să se identifice alchena A.

b) Să se scrie formulele structurale ale alchenelor izomere cu A care au în moleculă numai atomi de carbon primari și terțiari și să se precizeze denumirea fiecărei alchene.

c) Să se scrie formulele structurale ale alchenelor izomere cu A care au catenă liniară și să se precizeze denumirea fiecărei alchene.

4.3. O hidrocarbură A cu NE=1 are molecula formată din 6 atomi.

a) Să se identifice hidrocarbura A și să se precizeze tipul atomilor de carbon și starea lor de hibridizare.

b) Să se identifice compușii organici: a, b, c, d, e, f, g, h, i din schema de reacții de mai jos și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

$a \xrightarrow{(t°C)} A + H_2$

$b \xrightarrow{(H_2SO_4,\ t°C)} A + H_2O$

$c \xrightarrow{(NaOH/etanol,\ t°C)} A + HCl$

$d + Zn \longrightarrow A + ZnBr_2$

$e + H_2 \xrightarrow{(Pd/Pb^{2+})} A$

$A + H_2 \xrightarrow{(Ni)} a$

$A + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)} d$

$A + HCl \longrightarrow c$

$A + H_2O \xrightarrow{(H_2SO_4)} b$

$nA \longrightarrow f$

$A + [O] + H_2O \xrightarrow{(KMnO_4)} g$

$A + 6[O] \xrightarrow{(KMnO_4+H_2SO_4)} 2h + 2i$

4.4. Despre o hidrocarbură A se cunosc următoarele informații:

- numărul atomilor de hidrogen din moleculă este de două ori mai mare decât numărul atomilor de carbon;
- are catenă aciclică ramificată;
- nu are în moleculă atomi de carbon cuaternari;
- formează prin adiție de acid clorhidric un compus organic B care conține 33,33% Cl.

a) Să se identifice hidrocarbura A.

b) Să se scrie formulele structurale ale izomerilor cu formula moleculară a hidrocarburii A și catenă aciclică și să se precizeze denumirile acestor izomeri.

c) Să se calculeze masa de compus organic B rezultată din reacția a 210 g de hidrocarbură A cu 91,25 g de acid clorhidric.

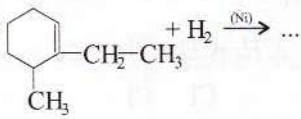
d) Să se determine masa de hidrocarbură A care reacționează cu 200 mL de soluție de brom de concentrație 0,5 M.

e) Să se determine volumul de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 0,5M necesar oxidării a 21 g de hidrocarbură A.

f) Să se calculeze volumul de aer (c.n.) cu 20% O_2, procente molare, necesar arderii a 7 kg de hidrocarbură A.

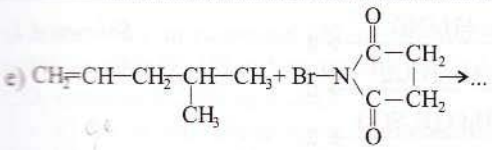
4.5. Să se completeze ecuațiile următoarelor reacții:

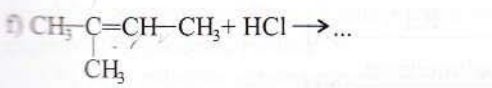
a) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=CH-CH_3 + H_2 \xrightarrow{(Ni)} \ldots$

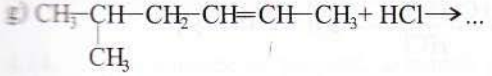
b)  $\xrightarrow{(Ni)} \ldots$

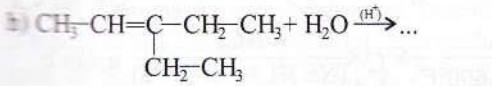
c) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{(CCl_4)} \ldots$

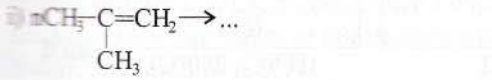
d) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{(500°C)} \ldots$

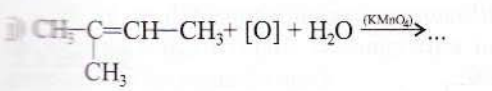
e) 

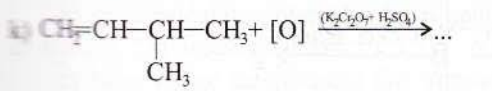
f) 

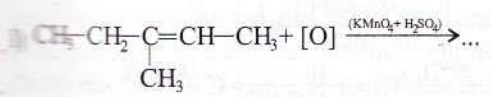
g) 

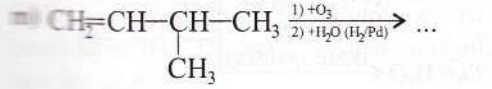
h) 

i) 

j) 

k) 

l) 

m) 

n) $C_5H_{12} + ...O_2 \rightarrow ...$

4.6. Să se scrie formulele structurale ale tuturor izomerilor cu formula moleculară C_5H_{10} şi să se precizeze relaţia de izomerie dintre ei.

4.7. Se consideră alchena A cu denumirea: 4-metil-2-hexenă.

a) Să se scrie formula plană B a acestei alchene.

b) Să se scrie formulele structurale ale tuturor izomerilor cu formula plană B.

c) Se consideră formulele plane care îndeplinesc următoarele condiţii:

- au aceeaşi catenă ca şi formulă plană B;
- corespund formulei moleculare a alchenei A;
- fiecare formulă corespunde la un număr de izomeri de două ori mai mic decât numărul de stereoizomeri corespunzători formulei B.

Să se scrie formulele plane descrise mai sus şi formulele structurale ale stereoizomerilor corespunzători şi să se precizeze tipul de stereoizomeri.

d) Să se scrie formula plană care îndeplineşte următoarele condiţii:

- are aceeaşi catenă ca şi formula B;
- corespunde formulei moleculare a alchenei A;
- reprezintă un singur izomer.

4.8. Se consideră schema 4.1, în care c este un compus hidroxilic ce conţine 60% C şi 13,33%H (procente de masă) şi are masa moleculară M=60.

a) Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Să se calculeze masa soluţiei de brom de concentraţie 2% ce este decolorată total de 448mL (c.n.) de hidrocarbura A.

c) Să se calculeze volumul de hidrocarbură A, măsurat la 77°C şi 3,5 atm, care decolorează total 40 mL de soluţie slab bazică de $KMnO_4$ 1,5M. Să se studieze redox acest proces.

4.9. Se consideră schema 4.2, în care A este o hidrocarbură saturată cu catenă aciclică liniară care are d_{aer}=2,007.

a) Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Să se determine raportul molar hidrocarbură C:$K_2Cr_2O_7$:H_2SO_4 pentru reacţia de oxidare a hidrocarburii C cu soluţie acidă de $K_2Cr_2O_7$.

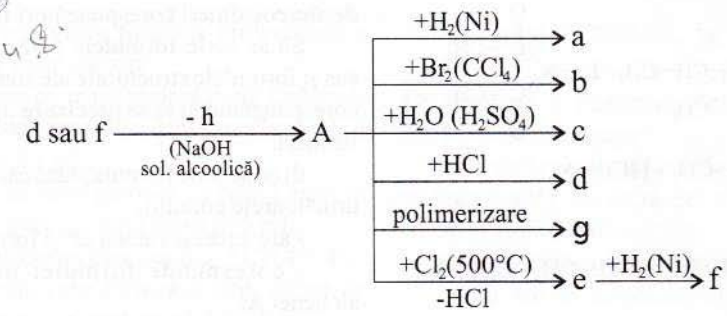
c) Să se calculeze volumul de soluţie acidă de $K_2Cr_2O_7$ 0,2M necesar oxidării a 0,3 moli de hidrocarbură C.

d) Să se calculeze masa soluţiei de compus c sau d, de concentraţie 92,5%, care conduce la 5,6g de hidrocarbură C, cu un randament de 80%.

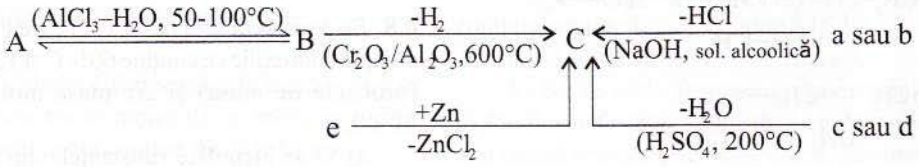
4.10. Se consideră schema 4.3.

Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice, considerând când este cazul produşii de reacţie majoritari.

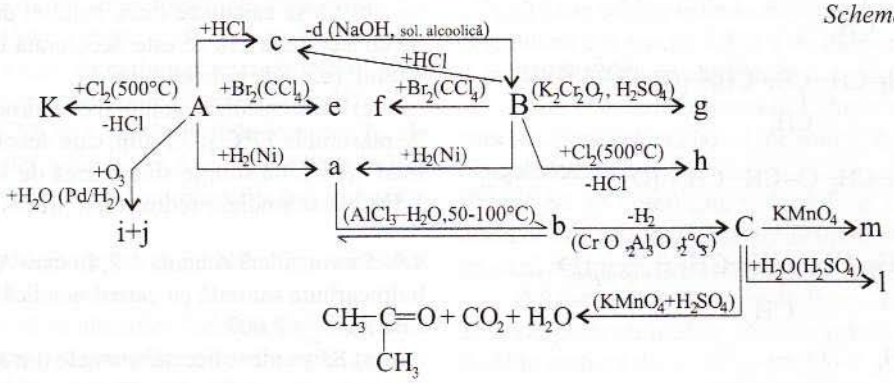
Schema 4.1.



Schema 4.2.



Schema 4.3.



4.11. O hidrocarbură lichidă A, cu formula moleculară C_6H_{12}, nu decolorează soluția slab bazică de $KMnO_4$, nu decolorează soluția de Br_2 în CCl_4 și formează un singur derivat monoclorurat în reacție cu clorul gazos la lumină.

a) Să se determine structura hidrocarburii A.

b) Să se determine structura izomerilor de funcțiune cu hidrocarbura A care formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$ acid acetic și acid butanoic.

4.12. Se consideră o hidrocarbură cu NE=1 și M=56.

a) Să se determine structura izomerului A care are catena formată numai din atomi de carbon secundari și să scrie ecuația reacției:

$$A + H_2 \xrightarrow{Ni} a$$

b) Să se determine structura izomerului B care are în catenă numai legături σ și un atom de carbon terțiar și structura derivaților diclorurați care în reacție cu zincul sau cu sodiul formează izomerul B.

c) Să se determine structura izomerului C care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 propanonă, dioxid de carbon și apă și să se indice structura derivaților monoclorurați și diclorurați din care se poate prepara izomerul C și condițiile în care se realizează aceste transformări.

d) Să se arate ce fel de izomeri sunt compușii A, B, C.

4.13. La oxidarea unui amestec de 1-butenă

și izobutenă s-au consumat 440 mL de soluție acidă de $KMnO_4$ 2M și s-au degajat 4,1 L de CO_2 măsurați la 27°C și 3 atm.

a) Să se calculeze masa amestecului de alchene supus oxidării și compoziția lui exprimată în procente molare.

b) Să se indice ce substanțe organice rezultă din acest proces și în ce cantitate.

4.14. Un amestec de propenă, 2-butenă și 2-metil-2-butenă, în care 2-butena și 2-metil-2-butena se află în raport molar 1:1, este oxidat total cu o soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$. În urma oxidării se obțin 2,24 L (c.n.) de CO_2 și o soluție acidă care se neutralizează cu 80g de soluție de NaOH de concentrație 20%.

a) Să se determine masa amestecului de alchene supus oxidării și compoziția lui exprimată în procente de masă.

b) Să se calculeze volumul soluției acide de $K_2Cr_2O_7$ 2M necesar oxidării.

c) Să se indice care alchenă din amestec consumă cantitatea cea mai mică de soluție oxidantă și să se calculeze volumul soluției acestor de $KMnO_4$ 1N necesar oxidării acestei alchene. Să se aprecieze volumul soluției acestor de $KMnO_4$ 1N necesar oxidării întregului amestec de alchene.

4.15. O probă cu masa de 1,96 g dintr-o alchenă A, cu densitatea vaporilor față de un amestec echimolecular de CO_2 și N_2 egală cu 2,7222, consumă la oxidare 0,4 L de soluție acidă de $KMnO_4$ 0,2 N.

a) Să se determine formula moleculară și structura alchenei.

b) Să se studieze redox acest proces de oxidare și să se determine raportul molar A: $KMnO_4$-H_2SO_4.

c) Să se calculeze masa de soluție de H_2SO_4 de concentrație 98% necesară obținerii soluției oxidante.

d) Să se determine structura izomerului B al alchenei A care formează prin oxidare cu soluția acidă de $KMnO_4$ acid propanoic și o cetonă.

e) Să se determine structura izomeruui C care, în aceleași condiții, formează 3-metil-2-butanonă, alături de un alt compus organic.

f) Să se indice o cale de transformare a izomerului C în izomerul A.

g) Să se arate dacă izomerii A, B, C prezintă izomerie geometrică și după caz să se scrie structura izomerilor geometrici.

4.16. Un amestec echimolecular format dintr-un alcan A și o alchenă cu același număr de atomi de carbon în moleculă conține 15,15% hidrogen. Alcanul A se poate obține prin hidrogenare din trei alchene izomere B, C, D despre care se știe că formează fiecare câte un singur produs de substituție alilică.

Alchenele B și C conduc la același compus prin adiția acidului clorhidric.

a) Să se identifice substanțele A, B, C, D și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate.

b) Să se precizeze în ce relație de izomerie sunt alchenele B, C și D.

c) Să se calculeze masa de compus organic monoclorurat rezultat din reacția a 9,8g de alchenă D cu clorul, la 500°C, dacă randamentul reacției este de 90%.

4.17. Indicați structura hidrocarburilor nesaturate cu duble legături care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 următorii compuși:

a) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH$

b) $CH_3-CH_2-COOH + CO_2 + H_2O$

c) $HOOC-C_6H_4-COOH +$

$+ CO_2 + H_2O + CH_3-COOH$

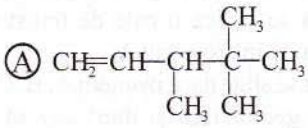
d) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O + C_6H_5-COOH$

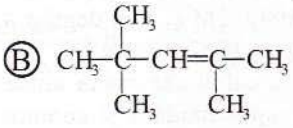
e) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$

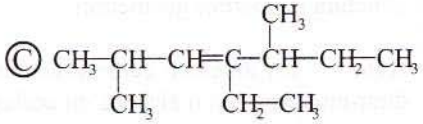
f) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-COOH + CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$

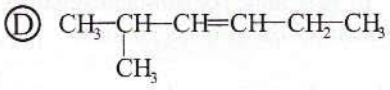
g) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_3-COOH + CH_3-COOH$

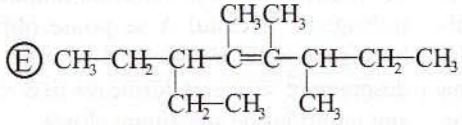
Schema 4.4.

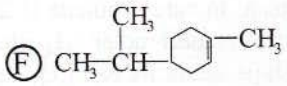


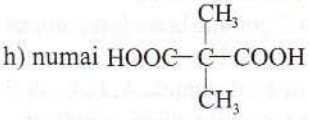


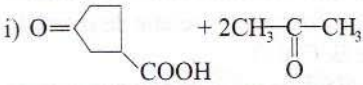


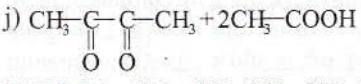


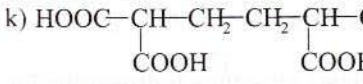












a) Să se determine formula moleculară și structurală a alchenei A.

b) Să se determine formulele de structură ale izomerilor hidrocarburii A notați B, C, D care consumă pentru oxidarea a 0,15 moli din fiecare câte 600 mL din aceeași soluție oxidantă.

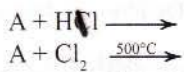
c) Să se calculeze volumul de soluție slab bazică de $KMnO_4$ de concentrație 0,3M care oxidează 0,15 moli din fiecare dintre izomerii considerați și să se compare aceste rezultate.

d) Să se studieze redox procesele de la punctele b și c.

4.18. O hidrocarbură A formează la oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$ un singur compus: acidul 6-oxoheptanoic.

a) Să se determine structura hidrocarburii A.

b) Să se scrie ecuațiile următoarelor reacții:



c) Să se calculeze concentrația molară a soluției acide de $KMnO_4$, dacă 19,2g de hidrocarbură A consumă 200 mL de soluție pentru a se oxida total. Să se studieze procesul redox.

4.19. Pentru oxidarea a 0,15 moli de alchenă A se consumă 400 mL de soluție de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 0,25M acidulată cu H_2SO_4, iar pentru hidrogenarea a 126g din această alchenă se consumă 12,3 L de H_2, măsurați la 27°C și 3atm.

4.20. Se consideră alchenele A, B, C, D, E, F din schema 4.4.

a) Să se scrie denumirea acestor alchene.

b) Să se arate care dintre ele prezintă izomerie geometrică și acolo unde este cazul să se indice structura și denumirea izomerilor geometrici.

c) Să se indice structura compușilor rezultați din oxidarea acestor alchene cu o soluție acidă de $KMnO_4$.

4.21. Se arde în aer un amestec gazos ce conține un alcan A și o alchenă B cu același număr de atomi de carbon în moleculă, în raport molar de 1:2 și se separă 79,2g de CO_2 și 37,8g de H_2O.

a) Să se identifice alcanul și alchena.

b) Să se determine compoziția amestecului, exprimată în procente molare și în procente de masă.

c) Să se indice condițiile în care se pot realiza transformările: A → B și B → A.

d) Să se calculeze volumul (c.n.) de aer cu 20% O_2 în volume, necesar arderii amestecului.

e) Dacă alchena B dintr-o probă identică cu amestecul supus arderii este consumată în următoarele transformări:

$$B + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{(Ag,250^\circ C)} a \xrightarrow{+H_2O} b$$

cu un randament de 80%, să se calculeze masa soluției, de concentrație 20%, obținută prin dizolvarea substanței b în apă.

4.22. Pentru oxidarea a 4,2g de alchenă cu formula moleculară $C_{n+4}H_{n^3+3n-2}$ se consumă 100 mL de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ 1/3M. Să se stabilească formula și denumirea hidrocarburii.

Teste tip A

Referitor la alchenele cu formula C_nH_{2n-2} (n>1) sunt corecte afirmațiile:

A) au în moleculă 6 atomi de carbon;

B) sunt 18 izomeri (inclusiv stereoizomeri);

C) conțin atomi de carbon hibridizați sp și sp^2;

D) sunt cinci perechi de stereoizomeri;

E) sunt cinci perechi de izomeri geometrici;

F) izomerul care consumă la oxidare cantitatea cea mai mică de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ este 3-hexena;

G) prin adiția de HBr la unul dintre izomeri masa acestuia crește cu 96,428%.

Teste tip B

Prin adiția bromului, masa unei alchene ce conține un atom de carbon cuaternar crește cu 285,71%. Denumirea alchenei este:

A) 2-metil-1-butenă;
B) 2-metil-2-butenă;
C) 2-metil-propenă;
D) 1-butenă;
E) ciclobutenă.

Prin adiția apei, masa unei alchene ce conține atomi de carbon cuaternari crește cu 25,71%. Numărul de alchene care îndeplinesc condițiile indicate este:

A) 1; B) 2; C) 3;
D) 4; E) 0.

Alchena care formează prin oxidare energică butanonă și acid 2-metil-propanoic are denumirea:

A) E-2,4-dimetil-3-hexenă;
B) E-3,5-dimetil-3-hexenă;
C) cis-2,4-dimetil-3-hexenă;
D) Z-2,4-dimetil-3-hexenă;
E) A și D.

4.27. Alchena care formează prin hidrogenare 4-etil-2-metilhexan și prin oxidare energică propanonă și un acid carboxilic are denumirea:

A) 2-metil-4-etil-2-hexenă;
B) 4-etil-2-metil-2-hexenă;
C) 3-etil-5-metil-4-hexenă;
D) cis- sau trans-4-etil-2-metil-2-hexenă;
E) izononenă.

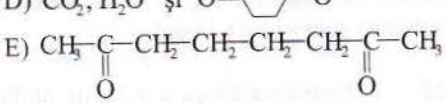
4.28. Alchena care formează prin hidrogenare 1,1,4,4-tetrametilciclohexanul formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 compusul cu formula plană:

A) $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$

B) $HOOC-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-COOH$

C) $HOOC-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-COOH$

D) CO_2, H_2O și

E) 

4.29. Prin hidrogenarea unui amestec de alchene se obține un singur compus: 3-metilpentanul. Numărul maxim de alchene existente în amestec este:

A) 1; B) 2; C) 3;
D) 4; E) 5.

4.30. Se consideră alchenele:

a: 2-metil-3-hexenă;
b: 3-etil-2-pentenă;
c: 2,4-dimetil-1-pentenă;
d: 2,3-dimetil-3-hexenă.

Prezintă izomeri geometrici:

A) b și c; B) a și b; C) c și d;
D) a și d; E) toate.

4.31. Pentru oxidarea unei probe de 2-metil-1-butenă se consumă 2L de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ 2M. Masa de CO_2 rezultată din reacție este:

A) 1[illegible]2g; B) 176g; C) 44g;
D) 132kg; E) 264g.

4.32. Prin încălzire în prezența nichelului a unui amestec de C_2H_4 și H_2, în raport molar 1:2, se obține un amestec gazos cu densitatea față de aer d_{aer}=0,5272. Randamentul reacției este:

A) 75%; B) 80%; C) 90%;
D) 99%; E) 100%.

4.33. La arderea unui amestec de etenă și izobutenă se consumă de 4,5 ori mai mult oxigen decât numărul de moli de alchene din amestec. Raportul de masă etenă : izobutenă este:

A) 1:1; B) 1:1,5; C) 2:1;
D) 3:1; E) 1:2.

4.34. Un amestec echimolecular format din etan și etenă se barbotează printr-o soluție de brom (Br_2) de concentrație 2% și se obțin 18,8g de produs de reacție. Compoziția procentuală masică a amestecului inițial este:

A) 50% C_2H_6, 50% C_2H_4;
B) 49,53% C_2H_6, 50,47% C_2H_4;
C) 75% C_2H_6, 25% C_2H_4;
D) 80% C_2H_6, 20% C_2H_4;
E) 51,72% C_2H_6, 48,28% C_2H_4.

4.35. O probă cu masă de 14g dintr-o hidrocarbură care are densitatea vaporilor în raport cu H_2 d_{H_2}=28 reacționează cu 3,075 L de H_2, măsurați la 27°C și 2 atm. Numărul de legături π din molecula hidrocarburii este:

A) 0; B) 1; C) 2;
D) 3; E) 4.

4.36. O probă dintr-un amestec de butan, izobutan și izobutenă cu 28% izobutenă, procente de masă, decolorează 500 mL de soluție slab bazică de $KMnO_4$ 0,2M. Masa probei este:

A) 10g; B) 20g; C) 30g;
D) 40g; E) 50g.

4.37. Prin adiția apei la o alchenă A se formează un compus B ce conține cu 25,71% mai puțin carbon decât alchena A. Formula moleculară a alchenei A este:

A) C_3H_6; B) C_3H_8; C) C_2H_4;
D) C_4H_8; E) C_5H_{10}.

4.38. Diferența dintre conținutul în hidrogen (procente de masă) al unei alchene și conținutul în hidrogen al produsului de adiție este mai mare în cazul adiției la o alchenă a:

A) HCl; B) HBr; C) HI;
D) H_2O; E) H_2.

4.39. Se tratează cu o soluție slab bazică de $KMnO_4$ o masă de 12,6g de alchenă și se constată o creștere a masei moleculare cu 80,95%. Volumul soluției de $KMnO_4$ 0,1M folosit este:

A) 1L; B) 2L; C) 3L;
D) 4L; E) 0,5L.

4.40. O probă de etenă cu masa de 112 kg se oxidează catalitic cu oxigenul din aer. Amestecul

rezultat în urma reacției conține 14kg de etenă, 44,8 m^3 (c.n.) de CO_2, oxid de etenă și H_2O. Randamentul de transformare a etenei în oxid de etenă este:

A) 75%; B) 62,5%; C) 50%;
D) 90%; E) 80%.

4.41. Prin dehidrogenarea unei hidrocarburi A se obține hidrocarbura B. O cantitate de 0,3 moli de hidrocarbură B adiționează 48g de brom și formează 56,4 g de produs de adiție. Știind că din 90g de A se formează 112 L (c.n.) de amestec gazos, substanța A și randamentul transformării A→B sunt:

A) etan, 75%; B) propan, 66,66%;
C) propan, 75%; D) butan, 66,66%;
E) etan, 66,66%.

4.42. O probă cu masa de 13,6 g de hidrocarbură A cu formula moleculară C_5H_8 adiționează 32 g de brom. La oxidarea energică, hidrocarbura A formează CO_2, H_2O și o cetonă. Hidrocarbura A este:

A) 2-metil-1,3-butadienă;
B) ciclopentenă;
C) 1-metilciclobutenă;
D) metilenciclobutan;
E) 1,3-pentadienă.

4.43. O alchenă obținută prin deshidratarea unui alcool monohidroxilic saturat conține cu 20,85% mai mult carbon decât alcoolul. Numărul de izomeri care corespund formulei moleculare a alchenei este:

A) 3; B) 4; C) 5; D) 6; E) 2.

4.44. Un amestec gazos format din propenă și izobutenă ocupă un volum de 8,2 L, măsurat la 2 atm și 127°C, și consumă la ardere 285,6L (c.n.) de aer cu 20% O_2, procente molare. Raportul molar propenă : izobutenă și volumul de soluție slab bazică de $KMnO_4$ 0,5 M decolorată de acest amestec sunt:

A) 3:1, 1L; B) 1:1, 3L;
C) 3:2, 0,666L; D) 2:1, 6,6L;
E) 2:3, 0,333L.

Teste tip

4.45. Masa atomilor de hidrogen din molecula unui alcan este de 5 ori mai mică decât masa atomilor de carbon. Referitor la alchenele care formează prin hidrogenare acest alcan sunt corecte afirmațiile:

1. au formula moleculară C_5H_{10};
2. sunt 6 alchene izomere;
3. există o pereche de izomeri geometrici;
4. formează prin adiția hidrogenului doi izomeri.

4.46. Alchenele care formează prin adiția hidrogenului 2,3-dibromo-3-metilpentanul sunt izomeri:

1. de poziție; 3. de funcțiune;
2. de catenă; 4. geometrici.

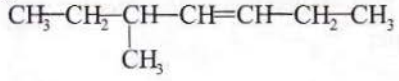
4.47. Referitor la alchenele care formează prin adiția hidrogenului 2,4-dimetilpentanul sunt corecte afirmațiile:

1. sunt 2,4-dimetil-1-pentena și 2,4-dimetil-2-pentena;
2. sunt izomeri geometrici;
3. sunt izomeri de poziție;
4. sunt 4 alchene izomere.

4.48. Referitor la alchenele care formează prin adiția hidrogenului etilciclopentanul nu sunt corecte afirmațiile:

1. sunt 5 alchene izomere;
2. sunt izomeri de poziție;
3. au NE=2;
4. prezintă două perechi de izomeri geometrici.

4.49. Alchenele reprezentate prin formula plană:



sunt:

1. 3-metil-4-heptenă;
2.cis-5-metil-3-heptenă;
3. 2-etil-3-hexenă;
4. trans-5-metil-3-heptenă.

4.50. Referitor la 1-metil-1-ciclohexenă sunt corecte afirmațiile:

1. are NE=2;
2. sunt 4 alchene izomeri de poziție cu această catenă;
3. prin adiția apei formează ca produs majoritar un alcool terțiar;
4. 1 mol de alchenă decolorează 5 kg soluție de brom de concentrație 4%.

4.51. Referitor la alchene sunt corecte afirmațiile:

1. au aceeași formulă procentuală;
2. au punctele de fierbere cu mult mai mari decât alcanii corespunzători;
3. sunt insolubile în apă;
4. au densitatea cu mult mai mare decât apa.

4.52. O alchenă A formează prin oxidare cu soluție slab bazică de $KMnO_4$ un compus hidroxilic cu formula procentuală: 47,36%C, 10,52% H, 42,10% O. Referitor la alchena A sunt corecte afirmațiile.

1. formează prin polimerizare polipropena;
2. formează prin polimerizare polietena;
3. formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$ acid acetic, CO_2 și H_2O;
4. formează prin adiția acidului clorhidric 1-cloropropanul.

4.53. O alchenă A cu catenă ramificată formează prin adiția acidului clorhidric un compus organic cu raportul de masă C:H:Cl = 5,333:1:3,944. Alchena A se poate obține prin:

1. dehidrogenarea izopentanului;
2. deshidratarea a doi alcooli izomeri de poziție;
3. deshidratarea unui singur alcool;
4. dehidrogenarea izobutanului.

4.54. Alchenele care formează prin hidratare compusul cu formula moleculară $C_6H_{14}O$ și prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu de H_2SO_4 un singur compus sunt:

1. 2-hexenă;
2. 3-hexenă;
3. 3,3-dimetil-1-hexenă;
4. 2,3-dimetil-2-butenă.

4.55. Un balon umplut cu o alchenă A plutește dacă este introdus într-un recipient în care se află un amestec de N_2 și CO_2 în raport molar N_2:CO_2 = 1:7. Referitor la alchena A sunt corecte afirmațiile:

1. este al doilea termen din seria omoloagă a alchenelor cu catenă liniară;
2. o probă de alchenă A cu masa de 2,1 g decolorează 200 g de soluție de Br_2 de concentrație 4%;
3. o probă de alchenă A cu volumul (c.n.) de 1,12 L consumă 2,5 L de soluție acidă de $KMnO_4$ 0,2N;
4. o probă de alchenă A cu masa de 840g ocupă la -20°C și 50662,5 Pa un volum de 829,84 dm^3.

4.56. O probă de alchenă X cu masa de 84 mg reacționează cu o soluție slab bazică de $KMnO_4$ când se obțin 87 mg de precipitat brun și un compus organic ce nu prezintă stereoizomeri. Referitor la alchena X sunt corecte afirmațiile:

1. are în moleculă un atom de carbon cuaternar;
2. există sub forma a doi izomeri geometrici;
3. este omologul inferior al 2-metil-1-butenei;
4. în reacția considerată s-au consumat 10L de soluție de $KMnO_4$ 0,3N.

5 Alcadiene şi cauciucuri

Caracterizare generală

• Alcadienele sunt hidrocarburi nesaturate cu două legături duble şi catenă aciclică liniară sau ramificată.

• Alcadienele au formula generală C_nH_{2n-2} şi NE=2.

Denumire

• Din numele alcanului cu acelaşi număr de atomi de carbon ca şi alcadiena, se înlocuieşte sufixul **-an** cu sufixul **-dienă**. Se indică poziţiile dublelor legături în catenă prin indici de poziţie şi se alege sensul de numerotare a catenei pentru care suma indicilor de poziţie este cea mai mică.

Exemple:

$CH_2=C=CH-CH_3$ — 1,2-butadienă

$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ — 1,3-pentadienă

• Alcadienele cu catene ramificate se denumesc asemănător cu izoalchenele. Se alege cea mai lungă catenă liniară care conţine ambele legături duble şi sensul de numerotare a catenei pentru care indicii de poziţie ai dublelor legături au valoarea cea mai mică.

Exemple:

$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ — 2-metil-1,3-butadienă (izopren)

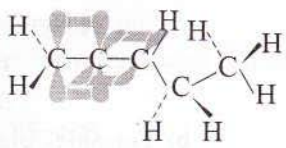
$CH_3-CH=C(CH_3)-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_3$ — 3,4-dimetil-2,4-heptadienă

Structură

Principalele aspecte structurale ale alcadienelor sunt indicate în formulele structurale de mai jos.

• În alcadienele în care cele două legături duble au un atom de carbon comun (legături duble cumulate), atomul de carbon comun este hibridizat sp, iar ceilalţi doi atomi de carbon implicaţi în cele două legături duble sunt hibridizaţi sp^2 (formula structurală A).

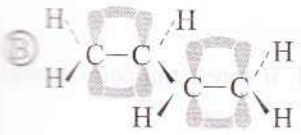
Ⓐ



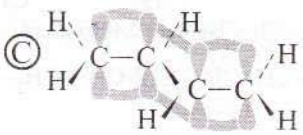
• În alcadienele cu duble legături conjugate, se formează un orbital π extins prin întrepătrunderea laterală a orbitalilor p monoelectronici ai celor patru atomi de carbon hibridizaţi sp^2. Cei patru electroni π nu se află localizaţi câte doi în doi orbitali moleculari π (formula B). Ei se află delocalizaţi în orbitalul molecular π extins (formula C).

Densitatea de electroni π nu este aceeaşi în întreg orbitalul molecular π extins. Este mai mare între atomii $C_1—C_2$ şi $C_3—C_4$ şi mai mică între atomii $C_2—C_3$, conducând la modificarea lungimii legăturilor C—C (formula D).

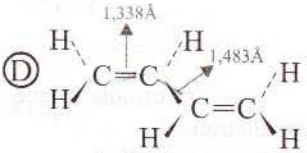
Ⓑ



Ⓒ

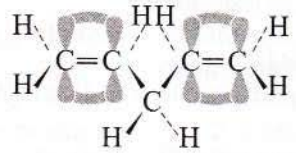


Ⓓ



Datorită delocalizării electronilor π în orbitalul molecular π extins, proces care se numește conjugare și care are loc cu eliberare de energie, molecula butadienei este mai săracă în energie decât o moleculă cu structura A (vezi pag. 313).

• În 1,4-pentadienă (structura E), între cele două legături duble se află un atom de carbon hibridizat sp^3. Această situație nu permite formarea unui orbital π extins și cele două legături duble sunt legături duble izolate.

Ⓔ 

Izomerie

Alcadienele prezintă izomerie: de catenă, de poziție, de funcțiune, geometrică.

• Cele două duble legături din moleculele alcadienelor izomere pot ocupa una față de alta trei poziții distincte:

- duble legături cumulate;

Exemplu: $CH_2=C=CH-CH_2-CH_2-CH_3$ 1,2-hexadienă

- duble legături conjugate;

Exemplu: $CH_2=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ 1,3-hexadienă

- duble legături izolate

Exemplu: $CH_2=CH-CH_2-CH=CH-CH_3$ 1,4-hexadienă

• Alcadienele sunt izomeri de funcțiune cu alchinele și cu cicloalchenele.

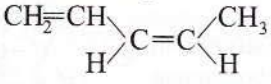
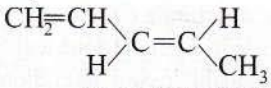
Exemplu: C_5H_8 $CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ $CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$

1,3-pentadienă 1-pentină ciclopentenă

• Alcadienele prezintă și izomerie geometrică dacă una sau ambele legături duble îndeplinesc condiția de neidentitate a substituenților atomilor de carbon din dubla legătură.

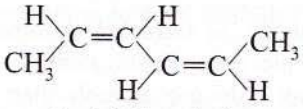
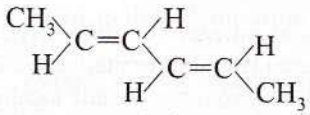
Exemple:

a) Formulei plane: $CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ îi corespund doi izomeri geometrici.

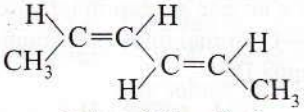
 

cis-1,3-pentadienă trans-1,3-pentadienă

b) Formulei plane: $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$ îi corespund trei izomeri geometrici.

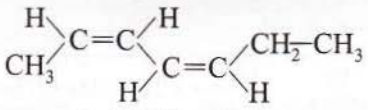
 

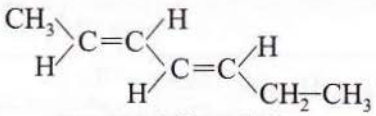
cis, cis-2,4-hexadienă trans, trans-2,4-hexadienă

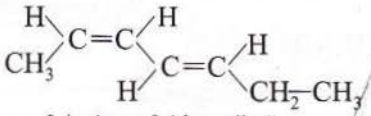


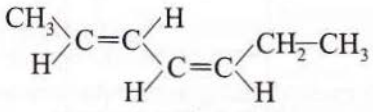
cis, trans-2,4-hexadienă

c) Formulei plane: $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_3$ îi corespund patru izomeri geometrici.

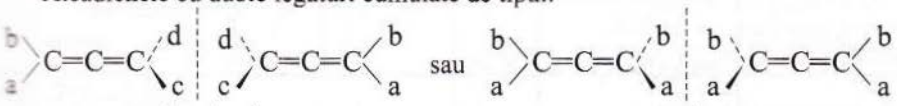

cis, cis-2,4-heptadienă


trans, trans-2,4-heptadienă


2cis, 4trans-2,4-heptadienă


2trans, 4cis-2,4-heptadienă

• Alcadienele cu duble legături cumulate de tipul:



două forme izomere optic active, care sunt una imaginea în oglindă a celeilalte şi nu sunt suprapozabile. Deşi nu au atom de carbon asimetric, aceste molecule sunt chirale şi există sub forma a doi enantiomeri.

Proprietăţi fizice

• Moleculele alcadienelor sunt nepolare sau foarte slab polare şi între ele se stabilesc interacţiuni slabe de tip van der Waals.

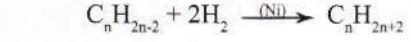
• La temperatura obişnuită, butadiena este un gaz (p.f. = -4,7°C), iar izoprenul este lichid (p.f. = +34°C).

• Alcadienele sunt insolubile în apă, dar sunt solubile în solvenţi organici (hidrocarburi, compuşi halogenaţi).

Proprietăţi chimice ale alcadienelor cu duble legături conjugate

1. Reacţii de adiţie

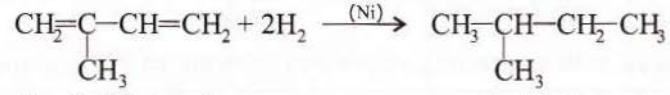
1.1. Adiţia hidrogenului (vezi pag. 341, 343)



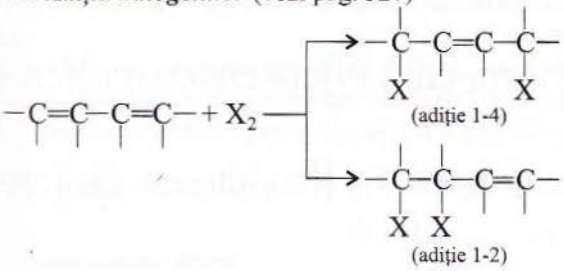
Condiţii:
• catalizator (Ni, Pt, Pd).

Dublele legături se hidrogenează independent, simultan sau succesiv, conducând în final la alcanul corespunzător.

Exemplu:



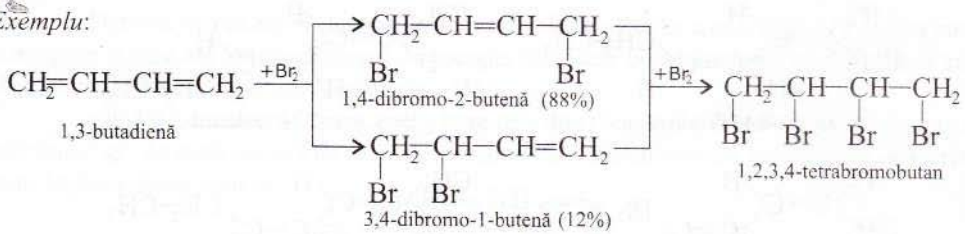
1.2. Adiţia halogenilor (vezi pag. 327)



Condiţii:
• soluţii de halogeni (Cl_2, Br_2) în solvenţi nepolari (CCl_4, CH_2Cl_2).

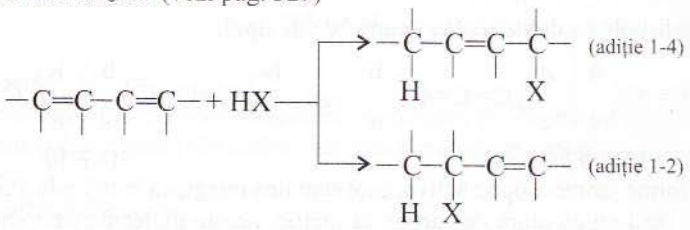
X = Cl, Br

Exemplu:



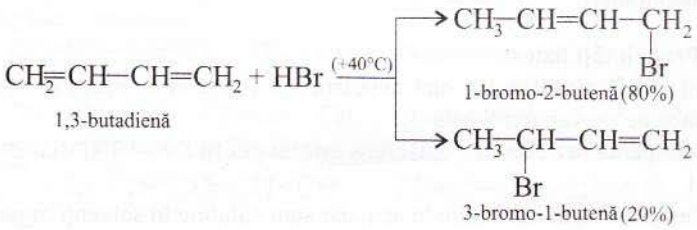
Cu exces de halogen se obține compusul saturat tetrahalogenat.

1.3. Adiția hidracizilor (vezi pag. 329)



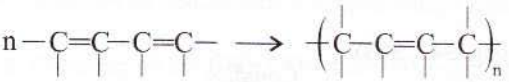
X = Cl, Br

Exemplu:



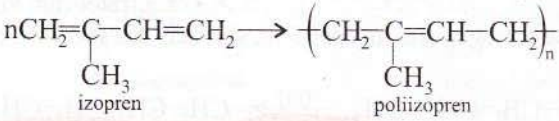
2. Reacții de polimerizare și copolimerizare

2.1. Reacții de polimerizare

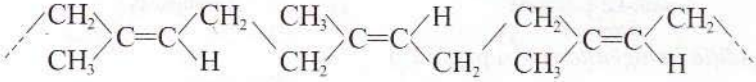


Condiții:
- diferiți catalizatori ($TiCl_4$, $Al(C_2H_5)_3$, Na).

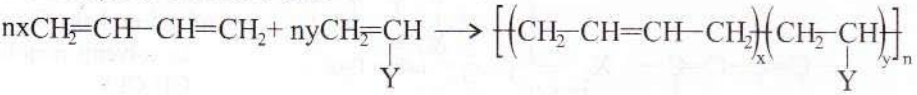
Exemplu:



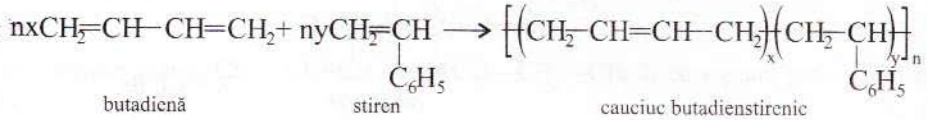
- Cauciucul natural este un compus poliizoprenic cu configurație cis a dublelor legături.



2.2. Reacția de copolimerizare



Exemplu:



• Produşii de polimerizare şi copolimerizare ai dienelor cu duble legături conjugate au proprietăţi de elastomer.

Monomeri	Structura elastomerului	Denumirea (denumirea comercială)	Proprietăţi specifice
$CH_2=CH-CH=CH_2$ butadienă	$\left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_n$	cauciuc butadienic (Buna, SKB)	• elasticitate ridicată • rezistenţă la oxidare
$CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ cloropren	$\left(CH_2-C(Cl)=CH-CH_2\right)_n$	cauciuc cloroprenic (Neopren, Nairit)	• rezistenţă mecanică superioară • rezistenţă la: solvenţi, produşi chimici, oxidanţi
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$ izopren	$\left(CH_2-C(CH_3)-CH-CH_2\right)_n$	cauciuc izoprenic	• proprietăţi asemănătoare cu ale cauciucului natural
$CH_2=CH-CH=CH_2$ butadienă $C_6H_5-CH=CH_2$ stiren	$\left[\left(CH(C_6H_5)-CH_2\right)_x\left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_y\right]_n$	cauciuc butadien-stirenic (Buna S, SBR, Carom 35 etc.)	• proprietăţi asemănătoare cu ale cauciucului natural
$CH_2=CH-CH=CH_2$ butadienă $CH_3-C(C_6H_5)=CH_2$ α-metil-stiren	$\left[\left(C(CH_3)(C_6H_5)-CH_2\right)_x\left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_y\right]_n$	cauciuc butadien - α - metilstirenic (Buna SS, Carom 1500)	• proprietăţi asemănătoare cu ale cauciucului natural
$CH_2=CH-CH=CH_2$ butadienă $CH=CH_2$ $C\equiv N$ acrilonitril	$\left[\left(CH(C\equiv N)-CH_2\right)_x\left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_y\right]_n$	cauciuc butadi-enacrilonitrilic (Buna N, G.R.N.)	• rezistenţă la solicitări mecanice • rezistenţă la temperaturi mai ridicate • reistenţă la îmbibare cu uleiuri

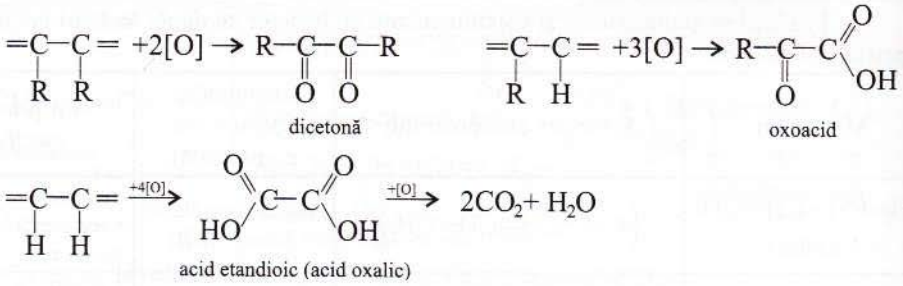
3. Reacţii de oxidare a dienelor

Dublele legături din diene se comportă faţă de agenţii oxidanţi la fel ca dublele legături din alchene.

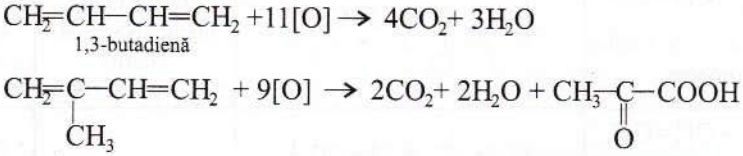
3.1. Oxidarea cu soluţii apoase de $K_2Cr_2O_7$ sau $KMnO_4$ acidulate cu H_2SO_4

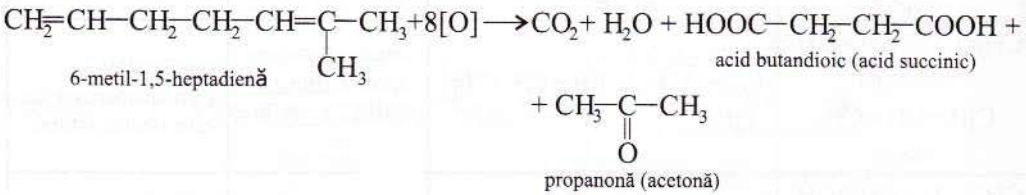
Molecula unei diene se scindează la nivelul dublelor legături, rezultând trei fragmente care vor conduce la diferiţi compuşi oxigenaţi (vezi pag. 346):

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C= \xrightarrow{+3[O]} CO_2 + H_2O \qquad R-\underset{H}{C}= \xrightarrow{+2[O]} R-\underset{\text{acid}}{C(=O)-OH} \qquad \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>C= \xrightarrow{+[O]} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\underset{\text{cetonă}}{C=O}$$



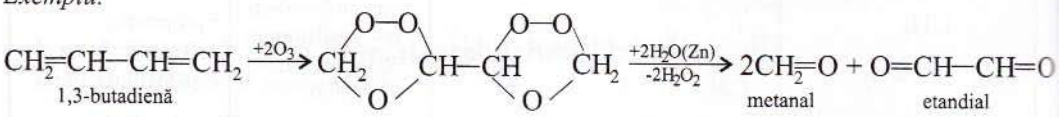
Exemple:





3.2. Oxidarea cu O_3

Exemplu:

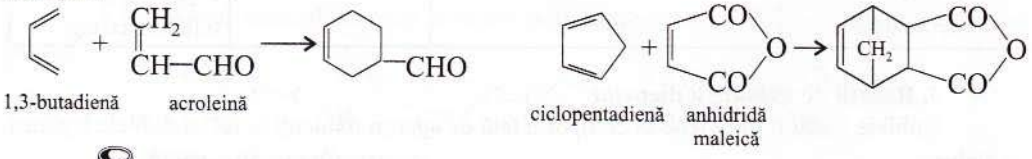


4. Sinteza dien

• O dienă poate reacționa cu un compus conținând o dublă legătură reactivă (filodienă). Printr-o adiție 1-4, se închide un ciclu de 6 atomi, cu o legătură dublă în pozițiile 2-3 ale dienei inițiale. Filodiene pot fi: anhidrida maleică, acroleina, acidul acrilic, acrilonitrilul, esterii acidului acrilic etc.

Condiții: temperatura obișnuită sau ușoară încălzire.

Exemple:



Metode de obținere

Industrial, butadiena se obține prin dehidrogenarea unui amestec de butan și butene, iar izoprenul din dehidrogenarea unui amestec de izopentan și izopentene, în anumite condiții (600 - 700°C, $Fe_2O_3/Cr_2O_3/K_2O$).

Utilizări

Butadiena și izoprenul sunt materii prime importante în industria cauciucului sintetic.

PROBLEME

5.1. Să se determine formula moleculară a următoarelor hidrocarburi:

a) hidrocarbura cu NE=2 şi masa moleculară M=96;

b) alcadiena cu densitatea ρ=4,39 g/L la 27°C şi 2 atm;

c) alcadiena pentru care raportul dintre masa relativă a atomilor de carbon şi masa relativă a atomilor de hidrogen din moleculă este 7,2;

d) cicloalchena cu 13 atomi în moleculă;

e) alcadiena cu 6 legături σ în moleculă.

5.2. O alcadienă cu catenă aciclică ramificată A conţine 88,23% C.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A.

b) Să se scrie formulele plane şi denumirile izomerilor ce îndeplinesc condiţiile cerute şi să se precizeze în ce relaţie de izomerie se află.

c) Să se reprezinte formulele structurale ale izomerilor cu această formulă moleculară şi catenă aciclică liniară şi să se precizeze denumirile acestor izomeri şi stările de hibridizare ale atomilor de carbon din moleculele lor.

5.3. Să se stabilească structura şi denumirea următoarelor alcadiene:

a) alcadiena care are în moleculă: 16 atomi, atomi de carbon hibridizaţi sp^2 şi sp^3, numai atomi de carbon secundari şi terţiari;

b) alcadiena care formează prin hidrogenare totală 3-metilpentanul şi nu are în moleculă atomi de carbon cuaternari;

c) alcadiena care conţine 87,8% C şi care are catenă aciclică liniară şi structură cis pentru ambele duble legături;

d) alcadiena care formează prin oxidare energică cu soluţie acidă de $KMnO_4$: CO_2, H_2O, CH_3—COOH, HOOC—CH_2—CH_2—COOH şi are structură trans pentru o dublă legătură;

e) alcadiena care se obţine prin hidrogenarea în prezenţă de Pd/Pb^{2+} a 1,4-hexadiinei.

5.4. Se consideră alcadienele cu catena 3-metilhexanului. Să se scrie câte o formulă plană care să îndeplinească următoarele condiţii: A (reprezintă o singură alcadienă), B (reprezintă 2 alcadiene izomeri geometrici), C (reprezintă 4 alcadiene izomeri geometrici), D (reprezintă 2 alcadiene enantiomere), E (reprezintă 4 alcadiene stereoizomere). Să se precizeze denumirea acestor alcadiene.

5.5. Să se completeze ecuaţiile chimice de mai jos şi să se precizeze tipul reacţiilor chimice.

a) $CH_2{=}\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{C}}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

b) $CH_3{-}CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$

c) $CH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + 2Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$

d) $CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow$

e) $+ Br_2 \longrightarrow$

f) $-CH_3 + HBr \longrightarrow$

g) $nCH_2{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow$

h) $nxCH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + nyCH_2{=}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow$

i) $CH_2{=}C{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{(H_2SO_4)}$

j) $CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}CH_3 + [O] \xrightarrow{(KMnO_4 + H_2SO_4)}$

k) $= CH_2 \xrightarrow[2)\ +H_2O\ (Zn)]{1)\ +O_3}$

l) $CH_3{-}CH{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2 \xrightarrow[2)\ +H_2O\ (Zn)]{1)\ +O_3}$

m) $C_4H_6 + O_2 \rightarrow$

n) $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{(30°C)}$

5.6. Se consideră formulele plane:

Ⓐ $CH_2{=}CH{-}CH{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_3$

Ⓑ $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

Ⓒ $CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$

Ⓓ $CH_3{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_3$

a) Să se precizeze numărul de stereoizomeri care sunt reprezentați de fiecare formulă plană și să se scrie formule structurale ale acestor stereoizomeri.

b) Să se denumească fiecare stereoizomer.

5.7. Să se precizeze numărul de stereoizomeri reprezentați prin formula plană:

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CH_3$$

Să se scrie formulele structurale ale acestor stereoizomeri.

5.8. Se introduc în procesul de polimerizare 880m³ (c.n.) de butadienă de puritate 96%. Știind că randamentul procesului de polimerizare este de 80%, să se calculeze masa de elastomer obținută.

5.9. Se obține izopren prin dehidrogenarea unei șarje de izopentan cu masa de 720 kg și puritate 95%. După separere din amestecul de reacție, izoprenul obținut este supus polimerizării. Știind că s-au obținut 384,37 kg de poliizopren și că randamentul polimerizării este de 85%, să se determine randamentul procesului de dehidrogenare a izopentanului.

5.10. Se consideră copolimerul A cu structura:

$$\left[\left(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right)_5\left(CH_2{-}\underset{\underset{\bigcirc}{|}}{CH}\right)_2\right]_n$$

a) Să se identifice monomerii și să se scrie ecuația reacției de copolimerizare.

b) Să se calculeze masa molară a copolimerului dacă n=200.

c) Să se calculeze masa din fiecare monomer necesară obținerii a 2390 kg de copolimer A, dacă randamentul copolimerizării în raport cu fiecare monomer este de 80%.

5.11. Despre un copolimer X se cunosc următoarele informații:

- se obține prin copolimerizarea butadienei (A) cu o hidrocarbură aromatică cu NE=5 (B), în raport molar A:B = 2:1;
- are compoziția procentuală de masă: 90,566% C și 9,434% H.

a) Să se identifice copolimerul X și să se scrie ecuația reacției de copolimerizare.

b) Să se calculeze masa de copolimer care ar putea să se obțină dacă s-au introdus în proces 378 g de butadienă și 312 g de hidrocarbură B.

5.12. Prin copolimerizarea izoprenului (A) cu acrilonitrilul (B) se obține un copolimer X care conține 4,3% N.

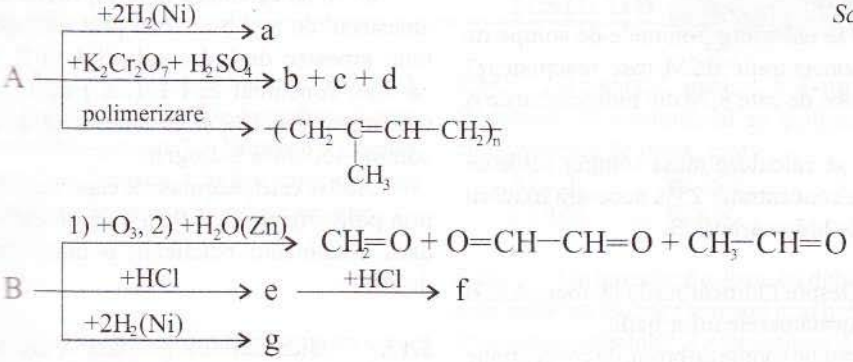
a) Să se determine raportul molar A:B din copolimer.

b) Să se calculeze masa de copolimer X, de puritate 95%, ce se poate obține, dacă se introduc în procesul de copolimerizare 554 g de izopren și randamentul procesului este de 90%.

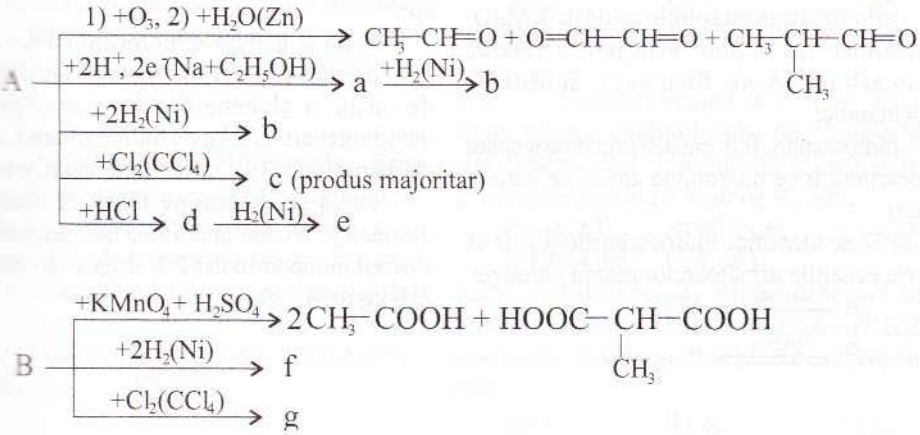
5.13. Două hidrocarburi nesaturate izomere A și B inițiază schema de reacții 5.1.

Să se identifice hidrocarburile A și B și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice cuprinse în cele două scheme.

Schema 5.1.



Schema 5.2.



5.34. Două hidrocarburi nesaturate izomere A și B dau reacțiile din schema 5.2.

a) Să se identifice hidrocarburile A și B și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate.

b) Să se arate dacă hidrocarburile A și B prezintă izomerie geometrică și să se indice structura izomerilor geometrici posibili.

c) Să se arate care dintre substanțele menționate în schemă sunt izomere.

d) Să se determine volumele maxime de soluție neutră de $KMnO_4$ 0,2M ce oxidează câte 1mg din hidrocarburile A și B.

5.35. Despre hidrocarburile A, B și C se cunosc următoarele informații:

- au toate trei NE=2;
- A și B formează prin hidrogenare, în prezență de Ni, același n-alcan;
- o probă cu masa de 164g din A sau B consumă la hidrogenare 89,6L (c.n.) de H_2;
- A formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$ în exces acid propanoic, CO_2 și H_2O;
- B nu conține în moleculă atomi de carbon primari;
- C formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 acid hexandioic.

a) Să se identifice hidrocarburile A, B și C și să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:

A $\xrightarrow{+H_2(Ni)}$

B $\xrightarrow{+H_2(Ni)}$

C $\xrightarrow{+H_2(Ni)}$

B $\xrightarrow{+KMnO_4+H_2SO_4}$

C $\xrightarrow{+Br_2(CCl_4)}$

A $\xrightarrow{+Br_2(CCl_4)}$

b) Să se calculeze volumele de soluție de brom de concentrație 0,2M care reacționează total cu probe de câte 8,2g din hidrocarburile A și C.

c) Să se calculeze masa soluției acide de $KMnO_4$ de concentrație 25% necesară oxidării unui mol de hidrocarbură B.

5.16. Despre hidrocarburile izomere A și B se cunosc următoarele informații:

- o probă de soluție de brom, de concentrație 3,2%, cu masa de 100g este decolorată total de 0,01 moli de A sau de 0,02 moli de B;
- prin oxidarea cu soluție acidă de $KMnO_4$ a elastomerului obținut prin polimerizarea hidrocarburii A se formează acidul 4-oxopentanoic;
- hidrocarbura B formează prin hidrogenare hidrocarbura b ce nu conține atomi de carbon primari.

a) Să se identifice hidrocarburile A și B să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:

$$A \xrightarrow{+H_2(Ni)} a$$

$$B \xrightarrow{+H_2(Ni)} b$$

b) Să se calculeze raportul molar a:b din amestecul de a și b rezultat prin hidrogenarea unui amestec de hidrocarburi A și B, știind că s-au consumat 224 L (c.n.) de H_2 cu un randament de 80% și că amestecul de a și b conține 15,094% hidrogen.

c) Să se calculeze masa de elastomer obținută prin polimerizarea a 6,8 kg de hidrocarbură A, dacă randamentul reacției de polimerizare este de 90%.

5.17. Hidrocarbura gazoasă A are NE=2, densitatea în c.n. ρ°=2,41 g/L și conține în moleculă numai atomi de carbon hibridizați sp^2.

a) Să se identifice hidrocarbura A.

b) Să se determine masa amestecului de alcan și alchene din care se obțin prin dehidrogenare 270 kg de hidrocarbura A alături de 9 kmoli de H_2, considerând reacțiile totale.

c) Să se determine masa de elastomer obținută prin copolimerizarea hidrocarburii A cu stirenul în raport molar 2:1, dacă s-au consumat 216 kg de A.

A Teste tip

5.18. Izoprenul se obține prin încălzirea la 700°C în prezență de Fe_2O_3 și Cr_2O_3 a unui amestec de izopentan și izopentene. Știind că se introduc în proces 710 kg de amestec în care izopentanul și izopentenele se află în raport molar de 1:1, că dehidrogenarea celor două componente decurge cu același randament și că pentru arderea amestecului de hidrocarburi obținut în urma dehidrogenării sunt necesari 8008 m^3 (c.n.) de aer, cu 20% O_2 procente de volum, să se aleagă variantele corecte referitoare la acest proces chimic.

A) În amestecul supus dehidrogenării se pot afla cel puțin două hidrocarburi și cel mult patru hidrocarburi.

B) În amestecul supus dehidrogenării și în amestecul rezultat din reacție se află și izomeri geometrici.

C) În amestecul supus dehidrogenării se află 10 moli de hidrocarburi.

D) Izopentanul și izopentenele se dehidrogenează cu randament de 80%.

E) Cu hidrogenul separat din amestecul rezultat din dehidrogenare se pot hidrogena, în prezență de Ni, 6 kmoli de butadienă.

F) Din izoprenul separat s-ar putea obține 435,2 kg de elastomer, dacă polimerizarea ar decurge cu același randament ca și dehidrogenarea.

Teste tip B

5.19. Pentru o hidrocarbură A cu NE=2, raportul dintre masa atomilor de carbon şi masa atomilor de hidrogen este 7,5. Numărul de izomeri cu formula moleculară a hidrocarburii A care conţin un atom de carbon hibridizat sp este:
A) 0; B) 1; C) 2;
D) 3; E) 4.

5.20. Mai multe hidrocarburi izomere cu un conţinut de 88,235% C, procente de masă, nu conţin în moleculă atomi de carbon hibridizaţi sp şi formează prin adiţia hidrogenului n-pentan. Numărul acestor hidrocarburi este:
A) 0; B) 1; C) 2;
D) 3; E) 4.

5.21. Prin adiţia bromului în exces la o dienă A, masa acesteia creşte cu 592,6%. Conţinutul în azot, exprimat în procente de masă, al elastomerului obţinut prin copolimerizarea dienei A cu acrilonitrilul în raport molar 1:1 este:
A) 13,084%; B) 26,168%; C) 6,54%;
D) 10%; E) 28%.

5.22. Denumirea hidrocarburii care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ şi H_2SO_4 în prima etapă acetonă, acid oxalic, dioxidul de carbon şi apă este:
A) 2-metil-2,4-pentadienă;
B) 2-metil-1,3--pentadienă;
C) 4-metil-1,3-pentadienă;
D) 1,3-hexadienă;
E) 1-metil-1,3-ciclopentadienă.

5.23. Hidrocarbura care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ şi H_2SO_4, în prima etapă, acid etandioic şi acid 3-oxo-butanoic are denumirea:
A) 1-metil-3,5-ciclopentadienă;
B) 2-metil-1,4-ciclopentadienă;
C) 1-metil-1,3-ciclopentadienă;
D) 1-metil-1-ciclopentenă;
E) 1,3-hexadienă.

5.24. Raportul molar 1,3-butadienă: cloroetenă în elastomerul ce conţine 24,74% clor, procente de masă, este:
A) 2:3; B) 3:2; C) 1:1;
D) 4:5; E) 4:3.

5.25. Un amestec de diene cu duble legături conjugate sau izolate formează prin hidrogenare, în prezenţa nichelului, 3-metilpentanul. Numărul maxim de diene izomere care se pot afla în amestec este:
A) 0; B) 1; C) 2;
D) 3; E) 4.

5.26. Volumul ocupat la 37°C şi 3,1 atm de un amestec echimolecular de 1,3-butadienă şi 1-butenă, care consumă la hidrogenare în prezenţa nichelului 9 moli de H_2 este:
A) 49,2 L; B) 49,2 m^3; C) 4,92 L;
D) 98,4 dm^3; E) 9,84 L.

5.27. Numărul de diene izomere care formează prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ şi H_2SO_4 acid acetic, acid propanoic şi acid oxopropanoic este:
A) 1; B) 2; C) 3;
D) 5; E) 8.

5.28. Un copolimer obţinut din doi monomeri în raport molar 1:1 formează prin oxidare cu $KMnO_4$ în mediu acid numai acid 3-metil-6-oxo-heptanoic. Cei doi monomeri sunt:
A) butadienă şi etenă;
B) butadienă şi propenă;
C) izopren şi propenă;
D) butadienă şi butenă;
E) izopren şi butenă.

5.29. Un copolimer format din butadienă, clorură de vinil, acrilonitril şi α-metilstiren conţine 6,147% Cl şi 2,4242% N. Ştiind că 14,4375g de copolimer adiţionează 8g de brom, raportul molar al celor 4 monomeri în copolimer este:

A) 2:1:1:3; B) 3:1:1:2;
C) 1:2:3:1; D) 3:2:1:1;
E) 1:3:2:2.

5.30. Prin oxidarea totală a 79,6 g de cauciuc CAROM 1500 s-au obținut 134,4 L (c.n.) de CO_2. Raportul molar al monomerilor în cauciuc este:

A) 2:3; B) 3:2, C) 1:1;
D) 2:1; E) 1:2.

5.31. Se consideră ecuația reacției:

x izopren + y $KMnO_4$ + z H_2SO_4 → produși

Raportul x:y:z este:

A) 5:18:20; B) 4:8:6;
C) 5:9:27; D) 5:18:27; E) 5:16:27.

5.32. Prin combustia a 0,1 moli de hidrocarbură A se consumă 106,4 L (c.n.) de aer cu 20% O_2 și rezultă 15,68 L (c.n.) de CO_2. Aceeași cantitate de hidrocarbură decolorează 0,4 L de soluție de brom 0,5 M și se oxidează cu 1 L de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ 0,2 M. Știind că hidrocarbura A formează prin hidrogenare în prezență de nichel un dialchilciclopentan, raportul atomilor de carbon cuaternari: terțiari : secundari : primari din hidrocarbura A este:

A) 1:1:2:1; B) 2:2:1:1;
C) 1:2:1:2; D) 1:2:2:1;
E) 2:2:1:2.

Teste tip

5.33. Referitor la hidrocarbura care formează prin adiția unui mol de clor 2,5-dicloro-3-hexena, ca produs majoritar, sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 2,4-hexadienă;
2. are duble legături conjugate;
3. există sub forma a trei izomeri geometrici;
4. există sub forma a patru izomeri geometrici.

5.34. Hidrocarburile cu NE=3 care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 numai acidul 3-oxo-butanoic sunt:

1. 1-metil-1-ciclopropenă;
2. 1,2-dimetil-1,4-ciclohexadienă;
3. 1,2-dimetil-1,3-ciclohexadienă;
4. 1,4-dimetil-1,4-ciclohexadienă.

5.35. Prin oxidarea 1,3-butadienei cu soluție acidă de $KMnO_4$ în exces se obțin compușii:

1. CH_3—COOH;
2. HOOC—COOH, CO_2 și H_2O;
3. HOOC—CH_2—CH_2—COOH;
4. CO_2 și H_2O.

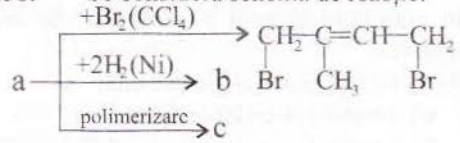
5.36. Atomii de carbon din moleculele dienelor cu duble legături conjugate pot avea stările de hibridizare:

1. sp^2; 2. sp și sp^2;
3. sp^2 și sp^3; 4. sp și sp^3.

5.37. Se consideră hidrocarbura A care are NE=2, formula procentuală 88,23% C, 11,76% H și un singur atom de carbon hibridizat sp^3 care este secundar. Referitor la hidrocarbura A sunt corecte afirmațiile:

1. nu prezintă izomeri geometrici;
2. formează prin oxidare energică HOOC—CH_2—COOH, CO_2 și H_2O;
3. are duble legături izolate;
4. formează prin hidrogenare n-pentanul.

5.38. Se consideră schema de reacție:



a, b și c sunt:

1. butadienă, n-butan, cauciuc butadienic;
2. izopentenă, izopentan, poliizopentenă;

3. 2-metil-1,3-butadienă; n-pentan; cauciuc butadienic;

4. izopren, izopentan, poliizopren.

5.39. Se consideră schema de reacții:

$$CH_4 \xrightarrow[-H_2]{1500^\circ C} a \xrightarrow{(Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl,\ 100^\circ C)} b \xrightarrow{+HCl} c \xrightarrow{\text{polimerizare}} d$$

Referitor la substanțele c și d sunt corecte afirmațiile:

1. sunt compuși nesaturați cu mai multe duble legături în moleculă;

2. au același conținut în clor;

3. se degradează în prezența agenților oxidanți;

4. ambele au proprietăți de elastomer.

5.40. Prin copolimerizarea butadienei cu α-metilstirenul se obține un produs ce conține 9,3% H. Referitor la acest copolimer sunt corecte afirmațiile:

1. raportul molar butadienă : α-metilstiren este 1:1;

2. copolimerul nevulcanizat este utilizat la obținerea anvelopelor;

3. raportul de masă butadienă: α-metilstiren este 1:2,185;

4. proprietățile lui sunt foarte diferite de cele ale cauciucului natural.

5.41. Formula brută C_5H_8 corespunde compușilor:

1. cauciuc natural;

2. izopren;

3. gutapercă;

4. 1-metilciclobutenă.

5.42. O hidrocarbură X cu N.E.=2 formează prin hidrogenare totală un compus saturat care are raportul masic C:H=4,8. Prin oxidarea hidrocarburii X cu $KMnO_4$ în mediu acid se formează numai CO_2 și H_2O. Despre hidrocarbura X sunt corecte afirmațiile:

1. conține atomi de carbon în aceeași stare de hibridizare;

2. este o dienă conjugată;

3. polimerizează în pozițiile 1-4;

4. nu are izomeri.

5.43. O hidrocarbură A cu N.E.=3 are masa molară 80 g/mol, formează prin adiția HBr un compus saturat ce conține 66,11% Br, iar prin hidrogenare în prezență de Ni o hidrocarbură saturată care are în moleculă numai atomi de carbon secundari. La oxidarea unui mol de A cu soluție acidă de $KMnO_4$ sunt necesari 3,2 moli de $KMnO_4$. Referitor la hidrocarbura A sunt corecte afirmațiile:

1. are formula moleculară C_6H_8;

2. prezintă 2 atomi de carbon cuaternari;

3. la bromurarea cu N.B.S. (N-bromo-succinimidă) formează un singur produs monobromurat;

4. există sub forma a doi izomeri geometrici.

5.44. Despre o dienă X se cunosc următoarele informații:

- în 13,2 g de dienă X se află $4,8176 \cdot 10^{23}$ electroni π;

- diena X formează prin hidrogenare în prezență de Ni o hidrocarbură saturată cu catenă ciclică simplă. Referitor la diena X sunt corecte afirmațiile:

1. are NE=3 și duble legături conjugate;

2. 6,6 g de dienă X reacționează cu 9,8 g de anhidridă maleică;

3. 13,2 g de dienă X consumă 2,4 L de soluție acidă la $KMnO_4$ de concentrație 1,5 N, la un timp de reacție mai îndelungat;

4. 6,6 g de dienă X consumă la ardere 93,925 g de aer ce conține 20% O_2 procente molare.

6 Alchine și polimeri vinilici

Alchine

Caracterizare generală

• Alchinele sunt hidrocarburi nesaturate cu o legătură triplă și catenă aciclică liniară sau ramificată.

• Alchinele au formula generală C_nH_{2n-2} și NE=2.

Denumire

• Din numele alcanului cu acelai număr de atomi de carbon în moleculă ca și alchină, se înlocuiește sufixul **-an** cu sufixul **-ină**.

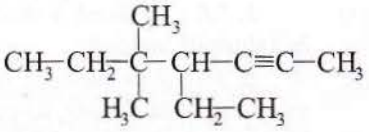
Exemple: $HC{\equiv}CH$ etină, acetilenă $CH_3{-}C{\equiv}CH$ propină

• Pentru alchinele cu aceeași catenă care se diferențiază prin poziția legăturii triple în catenă, se precizează poziția triplei legături în catenă. Se numerotează catena astfel încât tripla legătură să aibă indicele de poziție cel mai mic.

Exemplu: $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ 2-hexină

• Izoalchinele se denumesc asemănător izoalcanilor și izoalchenelor. Se alege cea mai lungă catenă liniară care conține legătura triplă și sensul de numerotare a catenei pentru care indicele de poziție al legăturii triple este cel mai mic.

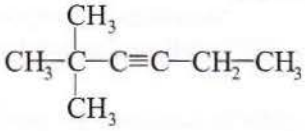
Exemplu:



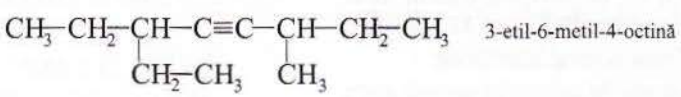
4-etil-5,5-dimetil-2-heptină

• Dacă tripla legătură are același indice de poziție indiferent de sensul de numerotare a catenei principale, numerotarea acesteia se face astfel încât ramificațiile să aibă indicii de poziție cei mai mici.

Exemple:



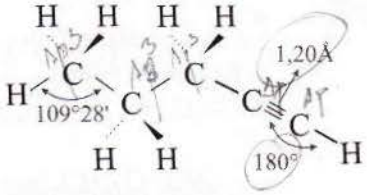
2,2-dimetil-3-hexină



3-etil-6-metil-4-octină

Structură

În molecula unei alchine, atomii de carbon uniți prin legătură triplă sunt hibridizați sp, iar restul atomilor de carbon sunt hibridizați sp^3.



Izomerie

• Alchinele cu aceeași formulă moleculară care diferă prin aranjamentul atomilor de carbon în moleculă sunt izomeri de catenă.

Exemplu:

$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ — 2-hexină

$CH_3-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ — 4-metil-2-pentină

• Alchinele cu aceeași formulă moleculară și cu aceeași catenă care diferă prin poziția triplei legături în catenă sunt izomeri de poziție.

Exemplu:

$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ — 1-hexină

$CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$ — 3-hexină

• Alchinele, alcadienele și cicloalchenele cu aceeași formulă moleculară sunt izomeri de funcțiune.

Exemplu:

$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ — 1-pentină

$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$ — 1,3-pentadienă

ciclopentenă

• Alchinele nu prezintă izomerie geometrică. Legăturile σ ale atomilor de carbon hibridizați sp sunt coliniare (vezi pag. 7).

Proprietăți fizice

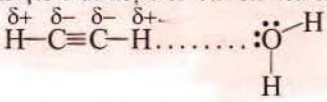
• Atomii de carbon hibridizați sp sunt mai atrăgători de electroni decât atomii de carbon hibridizați sp^3. Drept urmare, în alchine, legăturile simple C—C și C—H vecine triplei legături sunt slab polare, iar interacțiunile dintre molecule sunt mai puternice (forțe van der Waals de dispersie și dipol - dipol).

$$\overset{\delta+}{C}-\overset{\delta-}{C}\equiv\overset{\delta-}{C}-\overset{\delta+}{H}$$

• De aceea, punctele de fierbere ale alchinelor sunt mai ridicate decât cele ale alcanilor și ale alchenelor corespunzătoare.

• Alchinele sunt solubile în solvenți organici. Acetilena și alchinele inferioare sunt puțin solubile în apă. Un volum de acetilenă se dizolvă într-un volum egal de apă la temperaturi și presiuni obișnuite, iar solubilitatea crește cu creșterea presiunii.

Între sarcina δ+ de la un atom de hidrogen al acetilenei și o pereche de electroni de la atomul de oxigen din apă se stabilește o atracție electrostatică slabă.



• Densitățile alchinelor sunt mai mari decât cele ale termenilor corespunzători din seria alcanilor și a alchenelor. Alchinele lichide au densitate mai mică decât apa.

• La temperaturi și presiuni obișnuite, în stare pură, acetilena este un gaz incolor și inodor. În aceleași condiții, propina și butinele sunt gaze.

Proprietăți chimice

1. Reacții de adiție

$$-C\equiv C- + X-Y \longrightarrow -\underset{X}{\overset{|}{C}}=\underset{Y}{\overset{|}{C}}-$$

1.1. Adiția hidrogenului

a) Hidrogenare totală (vezi pag. 341)

$$\underset{\text{alchină}}{C_nH_{2n-2}} + 2H_2 \longrightarrow \underset{\text{alcan}}{C_nH_{2n+2}}$$

Condiții:
- catalizator (Ni).

Exemplu:

$$CH_3-C\equiv C-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$$

4-metil-2-pentină — 2-metilpentan

b) Hidrogenare parțială (vezi pag. 341, 342)

$$\underset{\text{alchină}}{C_nH_{2n-2}} + H_2 \longrightarrow \underset{\text{alchenă}}{C_nH_{2n}}$$

Condiții:
- catalizator de paladiu otrăvit cu săruri de plumb (Pd/Pb^{2+}).

Exemplu:

$$\underset{\text{propină}}{CH_3-C\equiv CH} + H_2 \xrightarrow{(Pd/Pb^{2+})} \underset{\text{propenă}}{CH_3-CH=CH_2}$$

- Dacă alchena obținută dintr-o alchină prin hidrogenare parțială permite existența izomerilor geometrici, se obține izomerul cis prin hidrogenare în prezență de Pd/Pb^{2+} și izomerul trans prin hidrogenare cu Na și NH_3 lichid (vezi pag. 342).

1.2. Adiția halogenilor

$$-C\equiv C- \xrightarrow{+X_2} -\underset{X}{\overset{|}{C}}=\underset{X}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{+X_2} -\underset{X}{\overset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{X}{\overset{X}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-$$

Condiții:
- soluție de halogen (Cl_2, Br_2) în solvenți nepolari (CCl_4, CH_2Cl_2).

unde X = Cl, Br

Exemplu:

$$\underset{\text{2-butină}}{CH_3-C\equiv C-CH_3} \xrightarrow{+Cl_2} CH_3-\underset{Cl}{\overset{|}{C}}=\underset{Cl}{\overset{|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{+Cl_2} CH_3-\underset{Cl}{\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{Cl}{\overset{Cl}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$$

2,3-dicloro-2-butenă (cis 50%, trans 50%) — 2,2,3,3-tetraclorobutan

- Adiția halogenilor la alchine nu este stereoselectivă. Din prima etapă, rezultă un amestec echimolecular de cis și trans dihalogenoalchenă (vezi pag. 330).
- Reacția dintre acetilenă și clor, în fază gazoasă, este foarte energică și are loc cu formare de carbon și acid clorhidric.

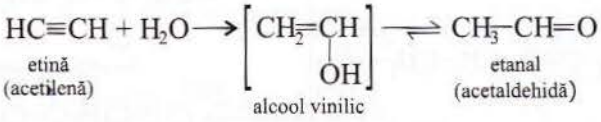
$$C_2H_2 + Cl_2 \rightarrow 2C + 2HCl$$

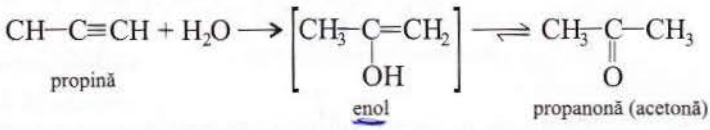
1.3. Adiția apei

$$-C\equiv C- + H_2O \longrightarrow \left[-\underset{H}{\overset{|}{C}}=\underset{OH}{\overset{|}{C}}-\right] \rightleftharpoons -\underset{H}{\overset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

Condiții:
- catalizator H_2SO_4 și $HgSO_4$.

Exemple:





• Izomerii care se deosebesc între ei prin poziția unui proton (H^+) și a unei perechi de electroni se numesc tautomeri.

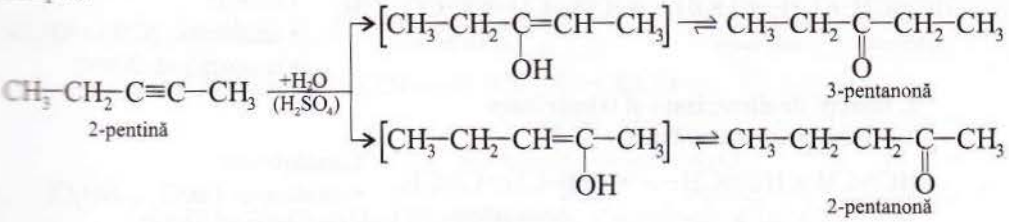
Enolul obținut ca intermediar prin adiția apei la o alchină și izomerul său aldehidă sau cetonă sunt tautomeri. Este posibilă transformarea tautomerilor unul în altul și reacția este reversibilă. În cazul enolilor obținuți prin adiția apei la alchine, echilibrul este deplasat mult spre dreapta și în amestecul de reacție se află în cantitate mare compusul carbonilic.

• Adiția apei la acetilenă este cunoscută sub numele de reacția Kucerov.

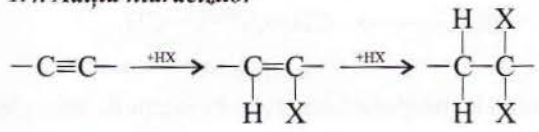
• Adiția apei la alchinele cu tripla legătură la marginea catenei decurge conform regulii lui Markovnikov.

• Adiția apei la alchinele cu tripla legătură în interiorul catenei și nesimetrice conduce la amestecuri de cetone.

Exemplu:



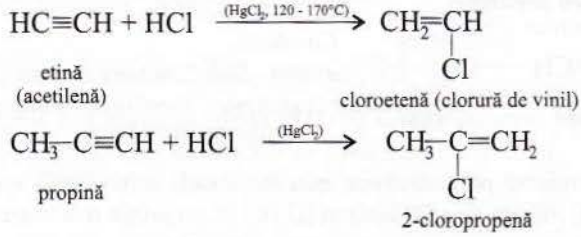
1.4. Adiția hidracizilor



Condiții:
• catalizator $HgCl_2$.

unde: X = Cl, Br

Exemple:



• Adiția hidracizilor la alchinele cu tripla legătură la marginea catenei decurge conform regulii lui Markovnikov.

• Adiția hidracizilor la alchinele cu tripla legătură în interiorul catenei și nesimetrice conduce la amestecuri de monohalogenoalchene.

Exemplu: $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$ (2-pentină) $\xrightarrow[(HgCl_2)]{+HCl}$

- $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_3$ — 2-cloro-2-pentenă
- $CH_3-CH=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH_2-CH_3$ — 3-cloro-2-pentenă

• Dacă hidracidul este în exces, adiția poate continua, cu respectarea regulii lui Markovnikov, rezultând compuși dihalogenați geminali saturați.

Exemplu: $CH_3-CH_2-C\equiv CH \xrightarrow[(HgCl_2)]{+HCl} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

1-butină — 2-cloro-1-butenă — 2,2-diclorobutan

1.5. Adiția acidului cianhidric la acetilenă

$HC\equiv CH + H-C\equiv N \longrightarrow CH_2=CH-C\equiv N$

acetilenă — acid cianhidric — acrilonitril

Condiții:
• catalizator: Cu_2Cl_2 și NH_4Cl;
• temperatură: 80°C.

1.6. Adiția acidului acetic la acetilenă

$HC\equiv CH + CH_3-COOH \longrightarrow CH_2=CH-O-CO-CH_3$

acetilenă — acid acetic — acetat de etil

Condiții:
• catalizator: $(CH_3COO)_2Zn$;
• temperatură: 200°C.

2. Reacții de dimerizare și trimerizare

2.1. Dimerizarea acetilenei

$HC\equiv CH + HC\equiv CH \longrightarrow CH_2=CH-C\equiv CH$

acetilenă — vinilacetilenă

Condiții:
• catalizator: Cu_2Cl_2 și NH_4Cl;
• temperatură: 100°C.

• Vinilacetilena poate adiționa acid clorhidric, formând cloroprenul.

$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \longrightarrow CH_2=CH-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$

vinilacetilenă — cloropren

• Și alte alchine cu tripla legătură la marginea catenei pot da reacții de dimerizare.

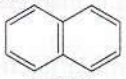
2.2. Trimerizarea acetilenei

$3HC\equiv CH \longrightarrow$

acetilenă — benzen

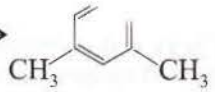
Condiții:
a) 600 - 800°C, tuburi ceramice;
b) catalizatori (combinații complexe ale unor metale tranziționale), 60°C.

• Prin trecerea acetilenei prin tuburi ceramice încălzite la 600 - 800°C, se obține un amestec complex de hidrocarburi, în care se află: benzen (C_6H_6) în proporție mai mare (30%), naftalină ($C_{10}H_8$) și alte arene superioare.

$5HC\equiv CH \longrightarrow$  $+ H_2$

acetilenă — naftalen

• Şi alte alchine pot da reacţii de trimerizare.

Exemplu: $3CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{(H_2SO_4)}$ 

propină 1,3,5-trimetilbenzen (mezitilen)

3. Reacţii de oxidare

3.1. Oxidarea blândă (vezi pag. 346)

$R-C\equiv CH + 3[O] \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$

oxoacid

Condiţii:
- soluţii apoase neutre sau slab bazice de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer);
- temperatura camerei.

$R-C\equiv C-R + 2[O] \longrightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R$

dicetonă

Se scindează ambele legături π din legătura triplă şi nu se scindează legătura σ.

Exemple: $HC\equiv CH + 4[O] \longrightarrow HO-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$

acetilenă acid oxalic

$CH_3-C\equiv CH + 3[O] \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$

propină acid oxopropanoic (acid piruvic)

$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + 2[O] \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$

2-pentină 1,2-pentandionă

3.2. Oxidarea energică

$R-C\equiv CH \rightarrow R-COOH + CO_2 + H_2O$

$R-C\equiv C-R' \rightarrow R-COOH + R'-COOH$

Condiţii:
- soluţie apoasă concentrată de KOH şi $KMnO_4$ şi apoi soluţia unui acid mineral tare.

$2K\overset{+7\ -2}{Mn}O_4 + 2KOH \rightarrow 2K_2\overset{+6}{Mn}O_4 + H_2O + [\overset{0}{O}]$

Prin tratarea alchinelor, în prima fază, cu soluţie puternic bazică de $KMnO_4$, se rupe legătura triplă şi se obţin sărurile de potasiu ale unor acizi carboxilici.

Din aceste săruri, acizii carboxilici sunt scoşi cu un acid mineral tare.

Exemplu: $CH_3-C\equiv CH \xrightarrow{(KMnO_4+\ KOH)}$

propină

$\rightarrow CH_3-COOK \xrightarrow[-KCl]{+HCl} CH_3-COOH$ acid acetic

$\rightarrow HCOOK \xrightarrow[-KCl]{+HCl} HCOOH \xrightarrow{(KMnO_4/H^+)} CO_2 + H_2O$ acid formic

3.3. Arderea

$$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O$$

Exemplu: $C_2H_2 + \frac{5}{2} O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$

• La arderea acetilenei în oxigen se obține o flacără foarte caldă (peste 3000°C). De aceea, flacăra oxiacetilenică este folosită la sudarea metalelor.

4. Reacții de substituție a hidrogenului din legătura C(sp)—H

4.1. Reacția cu metalele alcaline

$$R—C\equiv CH + Na \rightarrow R—C\equiv C^-Na^+ + \frac{1}{2} H_2$$

Condiții:
• temperaturi ridicate.

Exemple:

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC\equiv CH} \xrightarrow[-1/2H_2]{+Na\ (150°C)} \underset{\substack{\text{acetilură}\\\text{monosodică}}}{HC\equiv C^-Na^+} \xrightarrow[-1/2H_2]{+Na\ (200°C)} \underset{\substack{\text{acetilură}\\\text{disodică}}}{Na^+C\equiv C^-Na^+}$$

$$\underset{\text{propină}}{CH_3—C\equiv CH} + Na \xrightarrow{(t°C)} CH_3—C\equiv C^-Na^+ + \frac{1}{2}H_2$$

• Deoarece legătura C(sp)—H este slab polară ($C^{\delta-}—H^{\delta+}$), alchinele cu tripla legătură la marginea catenei manifestă slab tendința de a ceda protoni (H^+) și sunt acizi foarte slabi ($k_a = 10^{-25}$ mol/L), mai slabi decât: alcoolii ($k_a = 10^{-18}$ mol/L), apa, fenolii ($k_a = 10^{-10}$ mol/L), acizii carboxilici ($k_a = 10^{-5}$ mol/L), dar mai tari decât amoniacul ($k_a = 10^{-36}$ mol/L) (vezi capitolul 25).

• Alchinele pot fi scoase din acetilurile lor ionice de către acizii mai tari decât ele și scot din sărurile lor acizii mai slabi decât ele.

Exemple:

$$HC\equiv C^-Na^+ + H_2O \rightarrow HC\equiv CH + NaOH$$
$$CH_3—C\equiv C^-Na^+ + CH_3—OH \rightarrow CH_3—C\equiv CH + CH_3—O^-Na^+$$
$$HC\equiv CH + NaNH_2 \rightarrow HC\equiv CNa + NH_3$$

4.2. Reacția cu sărurile complexe ale unor metale tranziționale

$$R—C\equiv CH + [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow R—C\equiv CCu + NH_4Cl + NH_3$$

$$R—C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R—C\equiv CAg + 2NH_3 + H_2O$$

Exemple:

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC\equiv CH} + 2\underset{\substack{\text{clorură de}\\\text{diaminocupru (I)}}}{[Cu(NH_3)_2]Cl} \rightarrow \underset{\substack{\text{acetilură de}\\\text{cupru}}}{CuC\equiv CCu} + 2NH_4Cl + 2NH_3$$

$$\underset{\text{acetilenă}}{HC\equiv CH} + 2\underset{\substack{\text{hidroxid de}\\\text{diaminoargint (I)}}}{[Ag(NH_3)_2]OH} \rightarrow \underset{\substack{\text{acetilură de}\\\text{argint}}}{AgC\equiv CAg} + 4NH_3 + 2H_2O$$

$$\underset{\text{propină}}{CH_3—C\equiv CH} + \underset{\substack{\text{hidroxid de}\\\text{diaminoargint (I)}\\\text{(reactiv Tollens)}}}{[Ag(NH_3)_2]OH} \rightarrow \underset{\substack{\text{acetilura de}\\\text{argint a propinei}}}{CH_3—C\equiv CAg} + 2NH_3 + H_2O$$

• Acetilurile de cupru și argint sunt precipitate stabile în soluție apoasă.

• Pentru că acetilura de cupru este colorată în roșu violet, iar reacția acetilenei cu

$[Cu(NH_3)_2]Cl$ este foarte sensibilă, această reacţie este folosită pentru identificarea urmelor de acetilenă dintr-un amestec de gaze.

Metode de obţinere a alchinelor

1. Reacţia acetilurilor alcaline cu compuşi halogenaţi (vezi pag. 126)

Exemplu: $HC\equiv CH \xrightarrow[-NH_3]{+NaNH_2} HC\equiv CNa \xrightarrow[-NaCl]{+CH_3-Cl} HC\equiv C-CH_3 \xrightarrow[-NH_3]{+NaNH_2} NaC\equiv C-CH_3 \rightarrow$

$\xrightarrow[-NaCl]{+CH_3-CH_2-Cl} CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_3$

2. Dehidrohalogenarea 1,2-dihalogenoalcanilor (vezi pag. 127)

3. Obţinerea acetilenei din carbid

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

• Carbidul (CaC_2) sau acetilura de calciu este o substanţă ionică formată din ionii Ca^{2+} şi C_2^{2-}. Ionul acetilură (C_2^{2-}) hidrolizează în prezenţa apei formând acetilenă.

$$^{-}:C\equiv C:^{-} + 2H_2O \rightarrow HC\equiv CH + 2HO^{-}$$

• Carbidul se obţine din piatră de var şi cărbune conform ecuaţiilor:

$$CaCO_3 \xrightarrow{(1000°C)} CaO + CO_2$$

$$CaO + 3C \xrightarrow{(2500°C)} CaC_2 + CO$$

4. Obţinerea acetilenei prin descompunerea termică a metanului

$$2CH_4 \xrightarrow{(1500°C)} C_2H_2 + 3H_2 \qquad \text{(reacţie principală)}$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \qquad \text{(reacţie secundară)}$$

Căldura necesară reacţiei este furnizată de descărcarea electrică care se realizează între doi electrozi metalici legaţi la o sursă de curent electric (procedeul cracării în arc electric) sau prin arderea unei părţi din metan (procedeul oxidării parţiale).

Polimeri vinilici

Polimerii vinilici sunt polimerii care se obţin din compuşi nesaturaţi cu o legătură dublă, numiţi monomeri vinilici, prin reacţia de polimerizare, conform schemei generale:

$$nCH_2{=}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H \longrightarrow \left(CH_2-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\right)_n$$

1. Polietenă $\quad nCH_2{=}CH_2 \longrightarrow \left(CH_2-CH_2\right)_n$

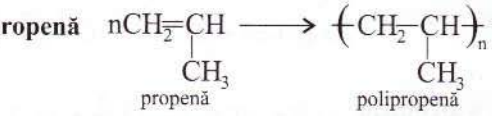
etenă $\qquad$ polietenă

Caracteristici şi utilizări

• Polietena are o structură asemănătoare alcanilor, dar are catene mai lungi şi masa moleculară cuprinsă între 10.000 şi 80.000. Polietena este o masă solidă, lăptoasă sau transparentă cu o bună rezistenţă mecanică şi o stabilitate chimică deosebită. Este un izolator electric. Este insolubilă în apă şi în alţi solvenţi, la temperatura obişnuită. Are un punct de înmuiere ridicat (100 - 150°C).

• Polietena este utilizată la fabricarea foliilor (pungi, saci, folii pentru ambalaje, folii pentru sere), la izolarea cablurilor electrice, la obţinerea de butelii, butoaie, ţevi şi conducte, obiecte de uz casnic.

2. Polipropenă

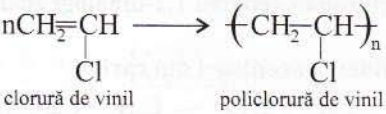


Caracteristici și utilizări

• Este un polimer cu fluiditate mare, cu o rezistență chimică deosebită, cu proprietăți optice bune care permit obținerea filmelor transparente.

• Polipropena este utilizată la obținerea de frânghii, cordaje, covoare, benzi adezive, containere, folii de împachetat, articole de uz casnic etc.

3. Policlorură de vinil (PVC)

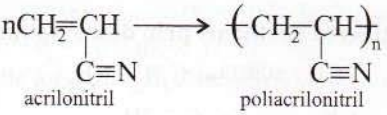


Caracteristici și utilizări

• Este o masă solidă, relativ dură. Se înmoaie la 90 - 95°C și se descompune la temperaturi mai ridicate. Este solubilă în cetone, compuși halogenați și esteri.

• Policlorura de vinil este folosită la fabricarea foliilor și covoarelor pentru pardoseli (mușamale, linoleum), a înlocuitorilor de piele pentru încălțăminte și marochinărie, a tuburilor și conductelor pentru instalații sanitare, a diferitelor detalii pentru electrotehnice, a jucăriilor, la izolarea cablurilor etc.

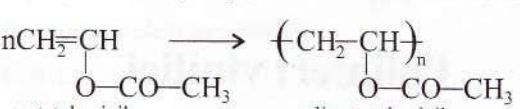
4. Poliacrilonitril (PNA)



Caracteristici și utilizări

• Poliacrilonitrilul este utilizat la obținera fribrelor sintetice. Fibrele acrilice prezintă rezistență mare la purtare, elasticitate, flexibilitate, rezistență la produse chimice și un tușeu bun. Spre deosebire de fibrele naturale, nu sunt hidroscopice (nu rețin apa).

5. Poliacetat de vinil (PAV)

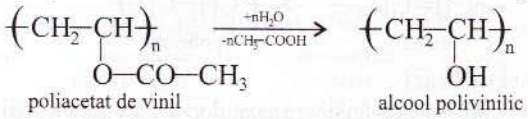


Caracteristici și utilizări

• Poliacetatul de vinil este o substanță solidă, netoxică, termoplastică, insolubilă în apă, solubilă în solvenți organici (alcool, benzen), compuși halogenați, cetone etc.)

• Este folosit la obținerea unor lacuri, emailuri, adevizi, apreturi textile etc.

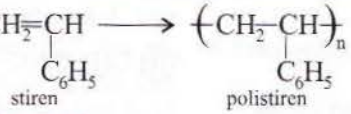
• Prih hidroliza grupelor esterice din poliacetatul de vinil, se obține alcoolul polivinilic.



În macromoleculele de alcool polivinilic, nu sunt hidrolizate toate grupele esterice. Proprietățile și utilizările alcoolului polivinilic depind de numărul grupelor acetat nehidrolizate.

• Alcoolul polivinilic este un compus macromolecular solid, de culoare albă, solubil în apă, glicol, glicerină. Este utilizat ca emulgator, ca adeviz (aracetul) și în multe alte domenii.

6. Polistiren



stiren — polistiren

Caracteristici și utilizări

• Polistirenul este o substanță solidă, incoloră, transparentă, solubilă în benzen sau toluen. Are punctul de înmuiere 75 - 90°C. Este inert față de agenții chimici și este un bun izolator electric. Este casant și se descompune la încălzire peste 150°C.

• Polistirenul este utilizat ca material electroizolant în electronică și la fabricarea poroplastelor (buretele), a polistirenului expandat, care este un bun izolator termic și fonic, a ambalajelor.

7. Politetrafluoroetenă (teflon)

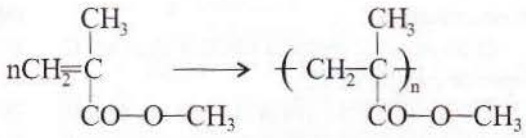
tetrafluoroetenă — politetrafluoroetenă

Caracteristici și utilizări

• Teflonul este o substanță solidă, cu punct de înmuiere ridicat 320 - 330°C. Este stabil față de agenții chimici și nu se dizolvă în niciun solvent.

• Teflonul este utilizat ca material electroizolant, la confecționarea unor echipamente speciale, la acoperirea vaselor de bucătărie.

8. Polimetacrilat de metil



metacrilat de metil — polimetacrilat de metil

Caracteristici și utilizări

• Polimetacrilatul de metil este o substanță solidă, cu punct de înmuiere 70 - 95°C, solubilă în unii solvenți organici (acetonă, dicloroetan, esteri). Este o substanță incoloră și transparentă, cu o bună rezistență mecanică și chimică.

• Se numește comercial plexiglas sau stiplex. Se folosește la obținerea parbrizelor, industria automobilelor fiind o mare consumatoare de polimetacrilat de metil, la obținerea geamurilor și a plăcilor decorative în industria construcțiilor, ca rășini acrilice la obținerea unor lacuri etc.

6.1. Să se determine formula moleculară a următoarelor hidrocarburi:

a) alchina cu masa moleculară M=96;

b) alchina care conține 87,8% C;

c) hidrocarbura care are catena formată din doi atomi de carbon hibridizați sp și un atom de carbon hibridizat sp^3;

d) alchina care formează prin hidrogenare în prezență de nichel o hidrocarbură care conține 20% hidrogen.

6.2. Despre o alchină A se cunosc următoarele informații:

- are catenă aciclică ramificată;
- densitatea vaporilor săi față de aer este d_{aer}=2,3529.

a) Să se identifice alchina A.

b) Să se scrie formula plană a alchinei B, izomeră cu A, care are în moleculă doi atomi de carbon cuaternari.

c) Să se scrie formula plană a alchinei C, izomer de poziție cu B.

d) Să se scrie formula plană a unei hidrocarburi D, izomer de funcțiune cu A, care are aceeași catenă ca și A și nu are atomi de carbon hibridizați sp.

6.3. Despre hidrocarbura gazoasă A se cunosc următoarele informații:

- are NE=2;
- are densitatea în condiții normale ρ^0=2,4107 g/L;
- are catenă aciclică;
- are în moleculă doi atomi de carbon cuaternari hibridizați sp.

a) Să se identifice hidrocarbura A.

b) Să se scrie formula plană a hidrocarburilor B, C și D izomere cu A care formează prin hidrogenare în prezență de Ni aceeași hidrocarbură ca și A.

6.4. Se consideră alchinele:

Ⓐ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH$

Ⓑ $CH_3-C\equiv C-\underset{\displaystyle H_3C}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

Ⓒ $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-CH_2-CH_3$

Ⓓ $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

a) Să se denumească aceste alchine.

b) Să se scrie formulele plane ale următorilor izomeri:

- un izomer de catenă cu A;
- izomer de poziție cu B;
- un izomer de funcțiune cu C.

c) Să se precizeze care dintre alchinele considerate există sub forma a doi stereoizomeri și să se scrie formulele Fischer ale acestora.

d) Să se precizeze care dintre alchinele considerate există sub forma a patru stereoizomeri și să se scrie formulele Fischer ale acestora.

6.5. Să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:

a) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH + H_2 \xrightarrow{(Pd/Pb^{2+})} a \xrightarrow{+H_2\,(Ni)} b$

b) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)} c$

c) $CH_3-C\equiv CH + Cl_2 \xrightarrow{(CCl_4)} d$

d) $CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)} e$

e) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH + HCl \longrightarrow f \xrightarrow{+HCl} g$

f) $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3 + H_2O \xrightarrow{(H_2SO_4)} [h] \rightleftharpoons i$

g) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 + [O] \xrightarrow{(KMnO_4)} j$

h) $CH_3-CH_2-C\equiv CH + [O] \xrightarrow{(KMnO_4)} k$

i) $CH_3-CH_2-C\equiv CH + Na \xrightarrow{(t^\circ C)} l + m$

j) $CH_3-C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow n + o + p$

k) $HC\equiv CH + 2[Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow q + r + s$

6.6. O probă dintr-o alchină gazoasă A, care are la 78°C și 3,5 atm densitatea ρ=4,878 g/L, este barbotată printr-o soluție de Br_2 în CCl_4 de concentrație 5%. Din reacție se obțin 4g de compus bromurat B, care conține 80% Br, și 18g de compus bromurat C, care conține 10%C.

a) Să se identifice alchina A și compușii bromurați B și C.

b) Să se calculeze raportul molar B:C din amestecul de reacție.

c) Să se determine volumul (c.n.) de alchină A necesar obținerii amestecului de compuși B și C indicat mai sus, considerând reacțiile totale.

d) Să se determine masa de soluție de Br_2 necesară obținerii a 110 g de amestec de compuși bromurați B și C.

6.7. Despre două alchine izomere A și B se cunoscut următoarele informații:

- raportul dintre masa relativă a atomilor de carbon și masa relativă a atomilor de hidrogen din moleculă este 7,5;
- au catenă aciclică liniară;
- alchina A reacționează cu reactivul Tollens.

a) Să se identifice alchinele A și B.

b) Să se determine raportul molar A:B dintr-un amestec format din cele două alchine care are masa de 272 g și care poate reacționa cu 69 g de sodiu.

c) Să se determine volumul (c.n.) de H_2 consumat în reacția cu un amestec de A și B identic cu cel de la punctul b, în prezență de catalizator de paladiu otrăvit cu săruri de plumb.

6.8. Dintre reacțiile chimice de mai jos, să se aleagă reacțiile posibile și să se completeze ecuațiile lor (vezi capitolul 22).

a) $CH_3—C\equiv CNa + HCl \rightarrow$

b) $CH_3—C\equiv CNa + H_2O \rightarrow$

c) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C\equiv CH + CH_3—COOK \rightarrow$

d) $CH_3—C\equiv CAg + HCl \rightarrow$

e) $HC\equiv CH + NaCl \rightarrow$

f) $CH_3—CH_2—C\equiv CK + CH_3—COOH \rightarrow$

g) $NaC\equiv CNa + CH_3—CH_2—OH \rightarrow$

h) $CaC_2 + HCl \rightarrow$

i) $CH_3—C\equiv CH + C_6H_5—OK \rightarrow$

6.9. Să se identifice intermediarii, reactanții și condițiile de reacție pentru următoarele sinteze:

a) $HC\equiv CH \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}(Cl)—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

b) $CH_3—C\equiv CH \longrightarrow CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—C_6H_5$

c) 1-butină → 3-hexanonă

6.10. Se consideră schema de reacții:

$$a \xrightarrow{-H_2,(t°C)} b$$

$$nb \xrightarrow{\text{polimerizare}} c$$

a) Știind că a este alcanul ce conține 81,81% C, să se identifice compușii organici a, b, c și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze masa de polimer c care se poate obține din 1650 g de alcan a, dacă randamentul reacției de dehidrogenare este 80%, iar randamentul reacției de polimerizare este 90%.

6.11. Industrial, clorura de vinil se poate obține din acetilenă sau din etenă, conform ecuațiilor:

$$CH\equiv CH \xrightarrow[(1)]{+HCl} CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow[(2)]{+Cl_2} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[(3)]{-HCl} CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$$

Se consideră că randamentele racțiilor sunt: 90% (1), 80% (2), 75% (3).

a) Să se calculeze masa de etenă necesară obținerii unei cantități de clorură de vinil identică cu aceea obținută din 1250 m^3 (c.n.) de acetilenă de puritate 89,6%.

b) Să se calculeze masa de policlorură de vinil, de puritate 94%, ce se poate obține din

proba de clorură de vinil considerată la punctul a, dacă randamentul reacției de polimerizare este de 95%.

6.12. Se consideră schema de reacții:

$$2a \xrightarrow{(1500°C)} b + 3H_2$$

$$a + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \xrightarrow{(Pt,\ 1000°C)} c + 3H_2O$$

$$b + c \xrightarrow{(Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl,\ 80°C)} d$$

$$nd \xrightarrow{(polimerizare)} e$$

unde b este o hidrocarbură cu NE=2 și raportul atomic C:H = 1:1.

a) Să se identifice substanțele a, b, c, d, e din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze masa moleculară a polimerului e dacă gradul de polimerizare este 750.

c) Să se determine compoziția procentuală de masă a polimerului e.

d) Să se calculeze volumul (c.n.) de hidrocarbură a necesar obținerii a 318 kg de polimer e, considerând toate reacțiile totale.

6.13. Se consideră schema de reacții:

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow a + Ca(OH)_2$$

$$a + H_2O \xrightarrow{(HgSO_4,\ H_2SO_4)} [b] \rightleftharpoons c$$

$$c + [O] \xrightarrow{(K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4)} d$$

$$a + d \xrightarrow{((CH_3COO)_2Zn,\ 200°C)} e$$

$$ne \xrightarrow{(polimerizare)} f$$

a) Să se identifice substanțele organice a, b, c, d, e, f și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se determine raportul de masă C:H:O din polimerul f.

c) Să se determine gradul de polimerizare dacă masa moleculară a polimerului f este 86000.

d) Să se calculeze masa de polimer f care se poate obține din 400 kg de carbid de puritate 80%, considerând toate reacțiile totale.

6.14. Prin hidroliza parțială a poliacetatului de vinil se obține un polimer A ce conține 36,78%O.

a) Să se determine raportul dintre numărul grupelor acetat (CH_3—CO—O—) și numărul grupelor hidroxil (—OH) din polimerul A.

b) Să se explice solubilitatea acestui polimer în apă.

c) Teoretic, alcoolul polivinilic poate să reacționeze cu sodiu (vezi pag. 141). Să se calculeze masa de sodiu care poate reacționa cu 34,8 g de polimer A.

6.15. Se consideră schema de reacții:

$$C_6H_6 + a \xrightarrow{(H^+)} b$$

$$b \xrightarrow{(Fe_2O_3)} c + H_2$$

$$nc \xrightarrow{(polimerizare)} d$$

unde b este o hidrocarbură aromatică mononucleară cu catenă laterală saturată care are masa molară μ=106 g/mol.

a) Să se identifice substanțele organice a, b, c, d și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze volumul de benzen ($\rho_{C_6H_6}$ = 0,88 g/cm^3) necesar obținerii a 52 kg de polimer d, dacă randamentul global al procesului este de 78%.

c) Să se calculeze randamentul cu care se consumă compusul a, știind că pentru obținerea a 52 kg de polimer d s-au introdus în proces 14m^3 (c.n.) de compus a.

d) Să se calculeze masa moleculară a polimerului d dacă gradul de polimerizare este 1900.

6.16. Procesul tehnologic de obținere a metacrilatului de metil cuprinde mai multe etape, schema 6.1.

a) Să se identifice substanțele a și b.

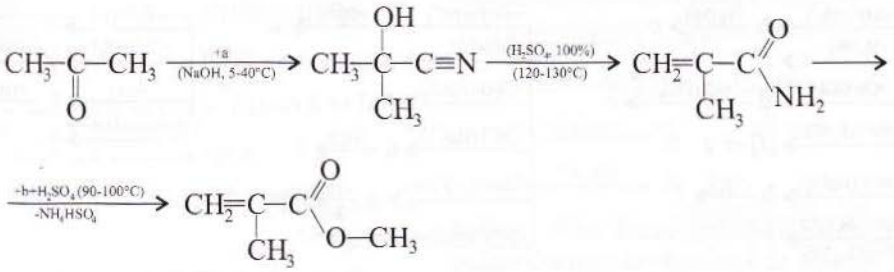
b) Să se calculeze masa de material plastic ce conține 95% metacrilat de metil care se poate obține din 551 kg de acetonă, dacă randamentul global al procesului este de 80%.

c) Se consideră schema de reacții 6.2.

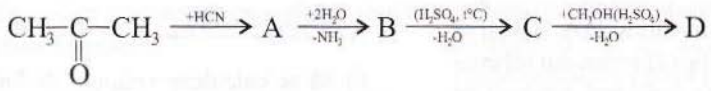
Să se identifice compușii organici A, B, C, D și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

6.17. Se consideră schema de reacții 6.3., unde compusul b este o substanță insolubilă în

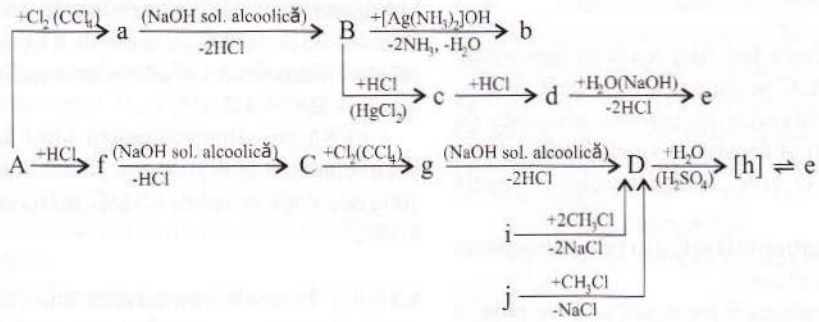
Schema 6.1.



Schema 6.2.



Schema 6.3.



apă cu compoziţia procentuală de masă: 67,08% Ag, 29,81% C şi 3,1% H.

a) Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice indicate.

b) Să se indice care dintre hidrocarburile A, B, C, D sunt izomere şi ce fel de izomeri sunt.

6.18. Despre două hidrocarburi izomere A şi B se cunosc următoarele date:

- au NE=2;
- raportul dintre masa hidrocarburii supusă arderii şi masa oxigenului stoechiometric necesar arderii este 0,3035;
- hidrocarbura A nu conţine atomi de carbon secundari;
- hidrocarbura B formează prin hidrogenare o hidrocarbură saturată ce nu conţine atomi de carbon primari;
- 1 mol de hidrocarbură A consumă la oxidare 6 L de soluţie neutră de $KMnO_4$ 1 N;
- 1 mol de hidrocarbură B consumă la oxidare 2L din aceeaşi soluţie oxidantă.

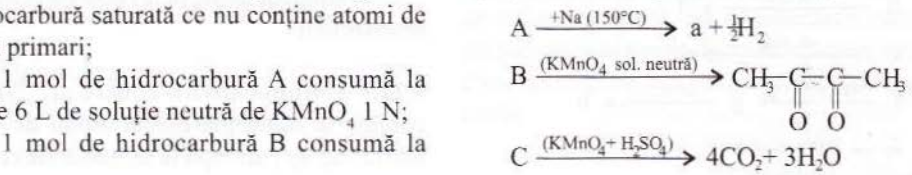
a) Să se identifice hidrocarburile A şi B

b) Să se determine structura altui izomer C care consumă aceeaşi cantitate de soluţie oxidantă ca şi izomerul A şi să se studieze redox acest proces de oxidare.

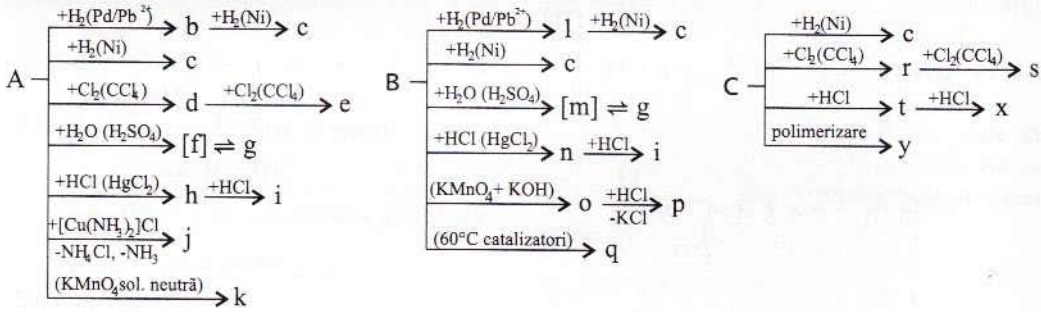
c) Pentru un izomer D care face parte din aceeaşi clasă de hidrocarburi cu A şi C, să se indice metode de obţinere pornind de la compuşi halogenaţi cu mai puţini atomi de carbon în moleculă decât izomerul D.

d) Să se indice o metodă de transformare a izomerului C în D.

6.19. Se consideră hidrocarburile izomere A, B, C care dau următoarele reacţii:



Schema 6.4.



Să se identifice hidrocarburile A, B, C şi să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice din schema 6.4. Unde este cazul, se consideră produșii de reacție majoritari.

6.20. Despre trei hidrocarburi nesaturare izomere A, B, C se cunosc următoarele date:

- au conținutul în carbon, procente de masă, 88,23% şi densitatea vaporilor față de un amestec de CO_2 şi N_2, în raport molar 1:3, egală cu 2,125;
- hidrocarburile B şi C dau prin hidrogenare totală același alcan;
- hidrocarbura B formează un precipitat în reacție cu $[Cu(NH_3)_2]Cl$;
- hidrocarbura C formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$, în prima etapă, CH_3—COOH, HOOC–COOH, CO_2 şi H_2O;
- 1 mol de hidrocarbură A adiționează 1 mol de hidrogen şi formează o hidrocarbură saturată ce conține numai atomi de carbon secundari.

a) Să se identifice hidrocarburile A, B, C şi să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:

$$B \xrightarrow{H_2\,(Pd/Pb^{2+})} a$$

$$B \xrightarrow{+H_2\,(Ni)} b$$

$$B \xrightarrow{+H_2O\,(H_2SO_4)} [c] \rightleftharpoons d$$

$$B \xrightarrow{(KMnO_4)} e$$

$$B \xrightarrow{+Na\,(t°C)} f$$

$$C \xrightarrow{+H_2\,(Ni)} b$$

$$C \xrightarrow{+Br_2\,(CCl_4)} g \xrightarrow{+Br_2\,(CCl_4)} h$$

$$A \xrightarrow{+HCl} i$$

$$A \xrightarrow{+Cl_2\,(300\text{-}500C)} k$$

b) Să se calculeze volumul de hidrogen, măsurat la 17°C şi 5,8 atm, consumat pentru hidrogenarea totală în prezență de Ni a unui amestec de A, B şi C cu masa de 81,6 kg, dacă cele trei hidrocarburi se află în amestec în raport molar A:B:C = 3:2:1.

c) Să se calculeze masa unui amestec echimolecular de B şi A care poate fi oxidat de 200g de soluție neutră de $KMnO_4$ de concentrație 3,16%.

6.21. În urma combustiei unui amestec gazos de propan, propenă şi propină se separă 22,5 g de H_2O. O probă din acest amestec identică cu prima decolorează 1 L de soluție neutră de $KMnO_4$ de concentrație 0,5 M, iar o a treia probă, identică cu primele două, separă 20,6 g de precipitat la tratarea cu o soluție de $[Cu(NH_3)_2]Cl$. Să se determine:

a) masa probei analizate şi volumul ei, măsurat la 27°C şi 3 atm;

b) compoziția procentuală de masă şi compoziția procentuală molară a amestecului de hidrocarburi;

c) masa molară medie a amestecului şi densitatea lui față de aer;

d) masa soluției de brom de concentrație 2% decolorată de acest amestec;

e) volumul de aer (c.n.) necesar combustiei amestecului.

6.22. Hidrocarbura A care are NE=2 şi conține în moleculă numai atomi de carbon hibridizați sp participă la următoarele reacții:

$A \xrightarrow{?} a \xrightarrow{?} CH_3—CH_3$

$A \xrightarrow{?} b \xrightarrow{?} CHBr_2—CHBr_2$

$A \xrightarrow{?} c \xrightarrow{?} PVC$

$A \xrightarrow{?} [d] \rightarrow CH_3—CH=O$

$A \xrightarrow{?} e \xrightarrow{?} PNA$

$A \xrightarrow{?} f \xrightarrow{?} g \xrightarrow{(polimerizare)}$ cauciuc cloroprenic

$A \xrightarrow{?} k \xrightarrow{?} CH_3CH_2C{\equiv}CCH_2CH_3$

Să se indice tipul acestor reacții, reactanții și condițiile de reacție.

6.23. Un volum de 452,5252 m^3 (c.n.) de metan de puritate 99% este introdus într-o instalație de obținere a acetilenei. După separarea prin răcire a 7,5 kmoli de C_2H_2, rămâne un amestec gazos ce conține CH_4, C_2H_2 și H_2 în raport molar 2:1:60. Să se calculeze:

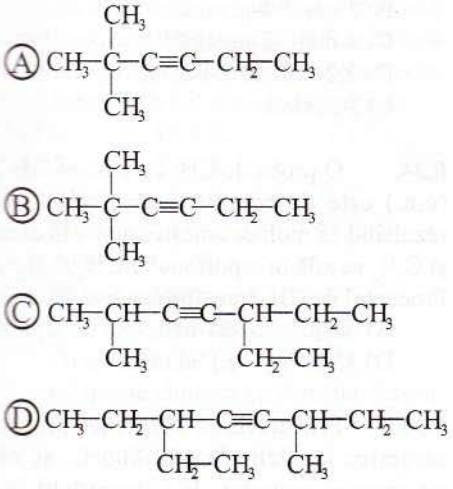
a) volumul (c.n.) ocupat de amestecul final de CH_4, C_2H_2 și H_2;

b) randamentul de transformare a metanului în acetilenă;

c) randamentul procesului de separare a acetilenei;

d) masa de PVC obținută din acetilena separată, dacă randamentul fiecărei etape este de 90%.

6.24. Se consideră alchinele:



Să se indice denumirea fiecărei alchine și ecuațiile următoarelor reacții chimice.

$A \xrightarrow{+HCl\ (HgCl_2)} a + b$

$B \xrightarrow{(KMnO_4+KOH)} c + d \xrightarrow{+HCl} e + f$

$C \xrightarrow{(KMnO_4)} g$

$D \xrightarrow{+H_2\ (Ni)} h$

6.25. Una dintre metodele de obținere a poliacrilonitrilului folosește ca materii prime metanul, amoniacul și oxigenul. Calculați volumul (c.n.) de metan de puritate 98% necesar obținerii a 212 kg de poliacrilonitril, dacă randamentul întregului proces este de 75%.

6.26. Într-o instalație de obținere a gazelor în laborator s-au introdus 32 g de carbid impur și apoi apă. Gazul rezultat este barbotat printr-o soluție neutră de $KMnO_4$ de concentrație 1 M, când se depun 92,8 g de precipitat brun. Considerând reacțiile totale să se determine:

a) puritatea carbidului;

b) volumul soluției de $KMnO_4$ consumat în reacție.

6.27. O probă de etenă cu masa de 28,52g, impurificată cu acetilenă, este barbotată prin soluție de $[Cu(NH_3)_2]Cl$, când se depun 3,04g precipitat de culoare roșu - violet. 571,2 m^3 (c.n.) de etenă tehnică este supusă procesului de polimerizare și se obțin 560 kg de polietenă.

a) Să se determine raportul molar C_2H_4: C_2H_2 din proba analizată.

b) Să se determine puritatea etenei, exprimată în procente de masă.

c) Să se determine randamentul procesului de polimerizare.

6.28. Prin descompunerea termică a 205 m^3 de propan, măsurați la 127°C și 4 atm, se obține un amestec de gaze ce conține 20% (procente de volum) propenă. Să se calculeze masa de acrilonitril ce se poate obține din metanul separat din amestecul de mai sus, considerând reacțiile totale.

6.29. Pentru sudarea unor bare metalice cu flacără oxiacetilenică se utilizează un tub cu oxigen cu volumul de 40 dm^3, temperatura de 17°C și presiunea de 142,68 atm. La sfârșitul operației de sudare presiunea a scăzut la 59,45 atm.

a) Să se calculeze masa de carbid, de puritate 80%, necesar obținerii acetilenei care s-a ars, considerând că au loc pierderi de oxigen și de acetilenă de 5%.

b) Să se calculeze cantitatea de căldură degajată, știind că entalpia molară standard de combustie a acetilenei este ΔH_c=317 kcal/mol.

A Teste tip

6.30. Se consideră următoarele reacții de polimerizare:

$nCH_2=\underset{X}{CH} \longrightarrow A$ $\quad nCH_2=\underset{Y}{CH} \longrightarrow B$

$nCH_2=\underset{Z}{CH} \longrightarrow C$ $\quad nCH_2=\underset{W}{CH} \longrightarrow D$

$nCF_2=CF_2 \longrightarrow E$

unde: A este polimerul numit tehnic PVC;

B este polimerul utilizat la obținerea fibrelor sintetice care înlocuiesc lâna;

C este polimerul cu formula $(C_8H_8)_n$;

D este polimerul care are raportul de masă C:H = 6:1 și 6 atomi de hidrogen în fiecare unitate de monomer.

Referitor la aceste reacții sunt corecte afirmațiile:

A) polimerul A conține 56,8% halogen;

B) monomerul din care se obține B este acetatul de vinil;

C) din polimerul C se obțin materiale bune izolatoare termice ș i fonice;

D) monomerul din care se obține C este utilizat și la obținerea cauciucului butadienstirenic;

E) polimerul E este polietena;

F) polimerul D are catenă de izoalcan;

G) formula brută a polimerului D este diferită de cea a alchenelor;

H) dacă n=800, masa moleculară a polimerului B este M=42400.

B Teste tip

6.31. Numărul de hidrocarburi izomere cu N.E.=2 și catenă aciclică care conțin 11,11% H, procente de masă, este:

A) 0; B) 1; C) 2;
D) 3; E) 4.

6.32. Prin tratarea unei alchine cu soluție de brom în exces, aceasta își mărește masa cu 390,24%. Numărul izomerilor (inclusiv stereoizomeri) cu această formulă moleculară care reacționează cu reactivul Tollens cu depunerea unui precipitat este:

A) 3; B) 5; C) 7;
D) 4; E) 0.

6.33. Alchina care formează acid etanoic și acid metil-propanoic prin oxidare cu $KMnO_4$ și KOH urmată de tratarea cu HCl are denumirea:

A) 2-metil-3-pentină;
B) 2-metil-4-pentină;
C) 4-metil-2-pentină;
D) 2,2-dimetil-3-butină;
E) 2-hexină.

6.34. O probă de CH_4 cu volumul de 224L (c.n.) este descompusă termic la 1500°C, rezultând 18 moli de amestec gazos în care CH_4 și C_2H_2 se află în raport molar $CH_4:C_2H_2$=2:3. Procentul de CH_4 transformat în C_2H_2 este:

A) 60%; B) 40%; C) 50%;
D) 33,33%; E) 66,66%.

6.35. Prin trecerea acetilenei prin tuburi ceramice încălzite la 600-800°C, se obține un amestec complex de hidrocarburi în care

se află în proporție de 30%, procente de masă. Considerând că se obțin 416 kg de amestec de hidrocarburi și că procentul de transformare a acetilenei în benzen este de 60%, volumul de acetilenă, măsurat la 27°C și 12 atm, introdus în proces este:

A) 179,2 m^3; B) 16,4 m^3;
C) 179,2L; D) 16,4L;
E) 35,84 m^3

Din calcar de puritate 85% se obține carbidul necesar preparării a 1904 L (c.n.) de acetilenă. Știind că impuritățile din carbid provin din calcar, puritatea carbidului este:

A) 78,386%; B) 21,613%;
C) 85%; D) 15%; E) 7,83%.

Amestecurile acetilenă - aer cu concentrații în acetilenă între 2,6 și 77% produc prin aprindere explozii foarte puternice. Un amestec acetilenă - aer ce conține 10% acetilenă, procente de volum, ocupă la 27°C și 1 atm un recipient cu volumul de 24,6 m^3. Considerând că în urma exploziei temperatura gazelor rezultate crește cu 1000°, presiunea din recipient:

A) scade de 4,177 ori;
B) rămâne constantă;
C) crește de 4,177 ori;
D) crește de 41,77 ori;
E) scade de 41,77 ori.

Un compus macromolecular obținut prin copolimerizare din acetat de vinil și clorură de vinil conține 33,65% Cl. Raportul molar acetat de vinil: clorură de vinil din copolimer este:

A) 1:1; B) 2:1; C) 3:1;
D) 1:2; E) 1:3.

Ionul $^-:C{\equiv}C:^-$

A) o bază slabă;
B) un acid tare;
C) o bază mai tare decât HO^-;
D) un acid slab;
E) specie chimică cu caracter neutru.

6.40. Se consideră hidrocarburile:

$CH_3-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH=CH_2$
$CH_3-C{\equiv}CH$ $CH_3-C{\equiv}C-CH_3$

Prezintă unele proprietăți specifice acizilor:

A) $CH_3C{\equiv}CH$; B) $CH_3CH_2CH_3$;
C) $CH_3C{\equiv}CCH_3$; D) $CH_3CH=CH_2$;
E) toate.

6.41. Un volum de apă dizolvă la temperatura și presiunea obișnuită un volum (c.n.) de acetilenă. Concentrația procentuală a unei soluții saturate de acetilenă în apă în condiții standard este:

A) 0,1015%; B) 0,0923%;
C) 0,1315%; D) 0,1158%; E) 0,12%.

6.42. O masă de 13,5 g de hidrocarbură, ce poate să formeze un compus ce conține argint, se barbotează prin 1500 g de soluție apă de brom de concentrație 8%. Dacă soluția finală de brom are concentrația în Br_2 2,81%, la tratarea cu reactiv Baeyer rezultă un compus cu conținutul procentual în carbon de:

A) 50,26%; B) 48,06%;
C) 46,33%; D) 45%;
E) 47,05%.

6.43. Un volum de 11,2L (c.n.) de amestec de etenă și etină decolorează 4000 mL de soluție de Br_2 în CCl_4 de concentrație 0,2M. Raportul molar etenă:etină este:

A) 1:1; B) 1:2; C) 2:1;
D) 2:3; E) 3:2.

6.44. O masă de 20,4 g de alchină A cu legătura triplă în interiorul catenei se oxidează cu 2L de soluție apoasă de $KMnO_4$ 0,2 M. Numărul izomerilor cu alchina A care reacționează cu reactivul Tollens este:

A) 1; B) 2; C) 3;
D) 4; E) 5.

Teste tip

6.45. Diferența dintre 1-butină și 2-butină se poate face cu ajutorul reactivului:

1. $[Ag(NH_3)_2]OH$;
2. $[Cu(NH_3)_2]Cl$;
3. Na;
4. $Cl_2(CCl_4)$.

6.46. Se consideră transformările chimice.

$$C_2H_2 \xrightarrow{+2Cl_2\,(CCl_4)} a \xrightarrow[-HCl]{(NaOH\ sol.\ alcoolică)} b$$

Referitor la substanța b sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 1,1,2-tricloroetenă;
2. are N.E.=0;
3. conține 80,988% Cl;
4. este un compus nesaturat cu legătură triplă.

6.47. Referitor la alchina care formează prin oxidare cu soluție neutră de $KMnO_4$ acidul 4-metil-2-oxo-pentanoic sunt corecte afirmațiile:

1. formează prin hidrogenare în prezență de Ni 2,2-dimetilbutanul;
2. are denumirea 4-metil-1-pentină;
3. nu reacționează prin încălzire cu Na;
4. formează prin hidrogenare în prezența catalizatorului Pd/Pb^{2+} 4-metil-1-pentenă.

6.48. Referitor la alchinele izomere care formează prin adiția hidrogenului în prezență de Ni 3-metilhexanul sunt corecte afirmațiile:

1. sunt trei izomeri de poziție;
2. două dintre ele reacționează cu Na la cald;
3. o alchină formează prin oxidare cu soluție neutră de $KMnO_4$ o dicetonă;
4. un izomer de funcțiune al acestor alchine formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 acidul 6-oxo-heptanoic.

6.49. Referitor la reacția:

$CH{\equiv}CH + 4[O] \rightarrow HOOC{-}COOH$

sunt corecte afirmațiile:

1. agentul oxidant este soluția neutră sau slab bazică de $KMnO_4$;
2. soluția violetă de $KMnO_4$ se decolorează și apare un precipitat brun;
3. acetilena este alchina care consumă cea mai mare cantitate de soluție oxidantă;
4. este utilizată ca reacție de identificare a acetilenei.

6.50. Se consideră transformările:

$$C_2H_2 \xrightarrow{(Cu_2Cl_2,\ NH_4Cl,\ 100°C)} a \xrightarrow{+2H_2O\ (H_2SO_4)} [b] \rightleftharpoons c$$

Sunt corecte afirmațiile:

1. substanța c este un alcool nesaturat;
2. substanța c are NE=2;
3. un mol de c adiționează doi moli de brom;
4. substanța c este o cetonă nesaturată.

6.51. Există orbitali π orientați în plane perpendiculare în moleculele:

1. 2-butinei;
2. 1,2-butadienei;
3. 1-butinei;
4. 1,3-butadienei.

6.52. Există legături ionice în:

1. acetilenă;
2. acetilură de Na;
3. clorură de vinil;
4. carbid.

6.53. Se consideră transformările:

$$C_2H_2 \xrightarrow{1} a \xrightarrow{2} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

Reactanții și condițiile reacțiilor 1 și 2 sunt:

1. 600-800°C; $KMnO_4$ și H_2SO_4;
2. $CuCl_2$, NH_4Cl, 80°C; H_2/Ni;
3. Na, 250°C; H_2SO_4 t°;
4. Cu_2Cl_2, NH_4Cl, 100°C; H_2/Pd, Pb^{2+}.

6.54. Referitor la baza conjugată a propinei sunt corecte afirmațiile:

1. este un anion instabil în prezența apei;
2. formează cu ionii Na^+ legătură covalentă;

10L. Știind că inițial presiunea din recipient este de 5,166 atm și că temperatura amestecului este de 27°C, formula moleculară a hidrocarburii supusă arderii și presiunea din recipient după ardere, la temperatura de 27°C sunt:

A) C_8H_{10} 3,936 atm;
B) C_7H_8 3,444 atm;
D) C_7H_8 4,428 atm;
C) C_8H_{10} 5,166 atm;
E) C_9H_{12} 3,442 atm.

7.39. La nitrarea unei probe de naftalină se utilizează 46,2 g de amestec nitrat ce conține 30% HNO_3. Știind că din reacție se obține un mononitroderivat și că, în soluția apoasă reziduală, acidul azotic are o concentrație de 3,387%, cantitatea de naftalină nitrată este:

A) 0,2 moli;
B) 5 moli;
C) 28,16 g;
D) 256 g;
E) 128 g.

7.40. Atomii de carbon din moleculele arenelor cu NE=4 și catenă laterală sunt hibridizați:

A) numai sp și sp^2;
B) numai sp^3;
C) sp, sp^2 și sp^3;
D) sp^2 și sp^3;
E) nu sunt hibridizați.

7.41. Dicromatul de potasiu în mediu acid își schimbă culoarea de la portocaliu la verde în reacție cu:

A) toluenul;
B) propena;
C) antracenul;
D) benzenul;
E) A, B, C.

Teste tip

7.42. Referitor la benezen sunt corecte afirmațiile:

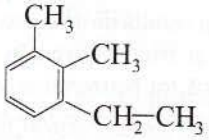
1 entalpia molară de formare a benzenului este cu 36 kcal mai mică decât entalpia molară de formare a ciclohexatrienei;

2. trei legături C—C sunt mai lungi decât celelalte trei;

3. toate legăturile dintre atomii de carbon au aceeași lungime;

4. 1 mol de benzen poate adiționa 1 mol, 2 moli sau 3 moli de Cl_2 în etape.

7.43. Referitor la hidrocarbura aromatică cu formula plană:



sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 1-etil-2,3-dimetilbenzen;

2. formează prin oxidare cu O_2 la cald în prezență de V_2O_5 acidul 1,2,3-benzentricarboxilic;

3. formează prin nitrare trei mononitroderivați;

4. este izomer cu terț-butilbenzenul.

7.44. Se consideră reacțiile de clorurare fotochimică de mai jos:

$$(1)\ A + 3Cl_2 \xrightarrow{(hv)} a$$

$$(2)\ B + 3Cl_2 \xrightarrow[-3c]{(hv)} B$$

unde A și B sunt două arene mononucleare ce conțin 92,3% și respectiv 91,3% carbon.

Referitor la aceste reacții sunt corecte afirmațiile:

1. reacția 1 este o reacție de adiție și reacția 2 este o reacție de substituție;

2. compusul a este un derivat hexaclorurat, iar compusul b este un derivat triclorurat;

3. hidrocarbura A are punctul de topire mai ridicat decât hidrocarbura B;

4. reacțiile 1 și 2 sunt reacții de adiție.

7.45. Hidrocarbura A cu NE=4 și M=106 dă următoarele reacții:

$$A \xrightarrow{+Cl_2,\ (hv)\ (1)} a$$

$$A \xrightarrow{+Cl_2,\ (FeCl_3)\ (2)} b + c$$

$$A \xrightarrow{-H_2} B \xrightarrow{+Cl_2,\ (CCl_4)\ (3)} d$$

Referitor la reacțiile indicate sunt corecte afirmațiile:

3. reface propina în reacție cu un acid mai tare decât propina;

4. este stabilă față de acizii minerali tari.

6.55. Se consideră reacțiile:

$$CH_3—C\equiv CH \xrightarrow{+H_2O\ (H_2SO_4,\ HgSO_4)} [a] \rightleftharpoons b$$

$$CH_2=C=CH_2 \xrightarrow{+H_2O\ (H_2SO_4)} [a'] \rightleftharpoons b'$$

Sunt corecte afirmațiile:

1. a și a' reprezintă aceeași substanță, dar b și b' sunt substanțe diferite;

2. a și a' sunt substanțe diferite, dar b și b' reprezintă aceeași substanță;

3. propina și propadiena sunt izomeri de poziție;

4. a și a' reprezintă același enol, iar b și b' reprezintă aceeași cetonă.

6.56. Hidrocarbura lichidă A cu formula moleculară C_6H_{10} care se obține din acetilură monosodică și clorură de izobutil, se caracterizează prin:

1. poate participa la șirul de transformări

$$A \xrightarrow{+2HBr} B \xrightarrow{(KOH/ROH,t^\circ C)} C \text{ (produs majoritar)};$$

2. reacționează cu $[Ag(NH_3)_2]Cl$;

3. conține atomi de hidrogen propargilici;

4. se recunoaște cu reactiv Baeyer.

6.57. Substanța B din șirul de transformări de mai jos este o hidrocarbură cu NE=3 și conține 92,3% C.

$$A \xrightarrow[(1)]{?} B \xrightarrow[(2)]{+H_2O} C$$

Sunt corecte afirmațiile:

1. reacția (1) este catalizată de Cu_2Cl_2, NH_4Cl la 80°C;

2. substanța A în reacție cu Na formează un compus cu caracter mai bazic decât ionul hidroxid;

3. substanța C reacționează cu reactivul Tollens;

4. substanțele A și B se oxidează cu reactiv Baeyer.

6.58. Se consideră schema:

$$2CH_2O + A \longrightarrow B \xrightarrow[(Ni)]{+H_2} C \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} C_4H_6$$

Sunt corecte afirmațiile:

1. substanța A este o alchină folosită în industria polimerilor vinilici;

2. substanța B reacționează cu reactivul Tollens;

3. compusul C_4H_6 conține atomi de carbon în aceeași stare de hibridizare;

4. substanța C conține numai atomi de carbon secundari.

6.59. Sunt corecte afirmațiile:

1. un mol de acetilenă și un mol de vinilacetilenă decolorează același volum de soluție de reactiv Baeyer;

2. acidul clorhidric regenerează acetilena din acetilura de potasiu;

3. tautomerii se deosebesc prin poziția unui proton și a unei perechi de electroni;

4. acetilura de Cu este un precipitat roșu.

6.60. Referitor la cea mai simplă alchină care prezintă enantiomeri sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 3-metil-1-pentină;

2. prin hidrogenare în prezență de Pd/Pb^{2+} sau prin hidrogenare cu Na și NH_3 lichid conduce la o hidrocarbură care nu prezintă stereoizomeri;

3. conține 87,8% C;

4. nu reacționează cu $[Ag(NH_3)_2]OH$ sau cu $[Cu(NH_3)_2]Cl$.

6.61. Sunt corecte afirmațiile:

1. prin hidrogenarea 1-pentinei cu H_2 în prezență de Pd/Pb^{2+} se obține același produs ca și în cazul hidrogenării ei cu Na și NH_3 lichid;

2. prin adiția Cl_2 la 2-butină se obține în prima etapă un amestec echimolecular de doi izomeri geometrici;

3. prin hidrogenarea 2-pentinei cu H_2 în prezență de Pd/Pb^{2+} se obține izomerul geometric al compusului rezultat din hidrogenarea 2-pentinei cu Na și NH_3 lichid;

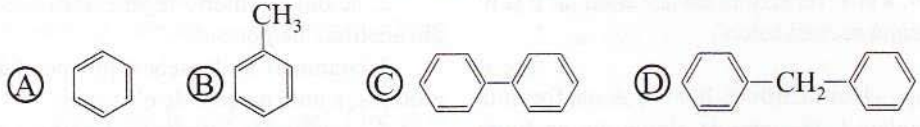
4. 1-pentina și 2-pentina formează prin hidrogenare cu H_2 în prezență de Ni compuși diferiți.

7 Arene

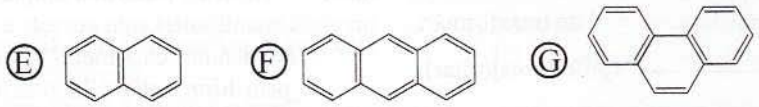
Caracterizare generală

• Hidrocarburile care au ca unitate structurală de bază nucleul benzenic se numesc hidrocarburi aromatice sau arene.

- Arene
  - mononucleare
    - benzen — Ex: A
    - alchilbenzeni — Ex: B
  - polinucleare
    - cu nuclee izolate — Ex: C, D
    - cu nuclee condensate — Ex: E, F, G



benzen — toluen — bifenil — difenilmetan



naftalen (naftalină) — antracen — fenantren

• Arenele mononucleare cu catenă laterală saturată (benzenul şi omologii săi) au formula generală C_nH_{2n-6} şi NE=4.

Arenele dinucleare cu nuclee izolate şi catenă laterală saturată (bifenilul şi omologii săi) au formula generală C_nH_{2n-14} şi NE=8.

Arenele dinucleare cu nuclee condensate şi catenă laterală saturată (naftalina şi omologii săi) au furmula generală C_nH_{2n-12} şi NE=7.

Denumire

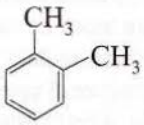
• Arenele cu catenă laterală se denumesc după următoarea regulă:

- se denumeşte nucleul aromatic de bază;
- se denumesc catenele laterale ca radicali;
- se indică prin prefix numărul radicalilor de acelaşi fel;
- se indică prin cifre arabe poziția fiecărei catene laterale în nucleul aromatic;
- se alege sensul de numerotare pentru care suma indicilor de poziție este cea mai mică.

În compuşii disubstituiți ai benzenului, pozițiile se precizează şi după cum urmează: orto (1,2), meta (1,3), para (1,4).

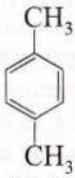
Exemple:

metilbenzen (toluen)

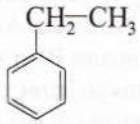


1,2-dimetilbenzen (o-xilen)

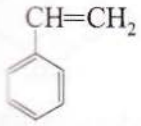
1,3-dimetilbenzen (m-xilen)



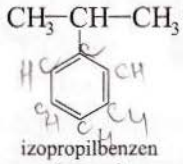
1,4-dimetilbenzen (p-xilen)



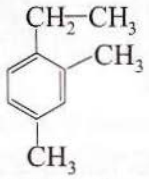
etilbenzen



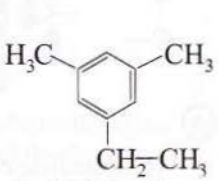
vinilbenzen (stiren)



izopropilbenzen (cumen)



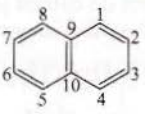
1-etil-2,4-dimetilbenzen

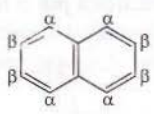


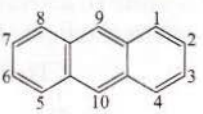
1-etil-3,5-dimetilbenzen

• În molecula naftalinei, atomii de carbon sunt numerotați de la 1 la 10 ca în formula A. Pozițiile 1, 4, 5, 8 sunt echivalente și sunt notate cu α, iar pozițiile echivalente 2, 3, 6, 7 sunt notate cu β (formula B).

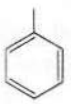
• În molecula antracenului, atomii de carbon sunt numerotați de la 1 la 10 ca în formula C.

Ⓐ 

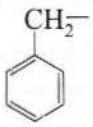
Ⓑ 

Ⓒ 

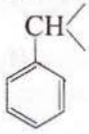
• Denumirile celor mai importanți radicali aril sunt:



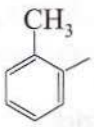
fenil



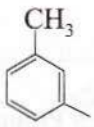
benzil



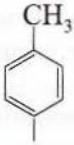
benziliden



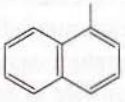
2-metilfenil (o-tolil)



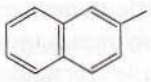
3-metilfenil (m-tolil)



4-metilfenil (p-tolil)



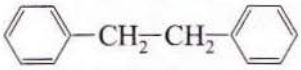
1-naftil (α-naftil)



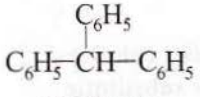
2-naftil (β-naftil)

• Arenele polinucleare cu nuclee izolate se denumesc considerând catena laterală drept catenă de bază și radicalii aril drept ramificații.

Exemple:



1,2-difeniletan

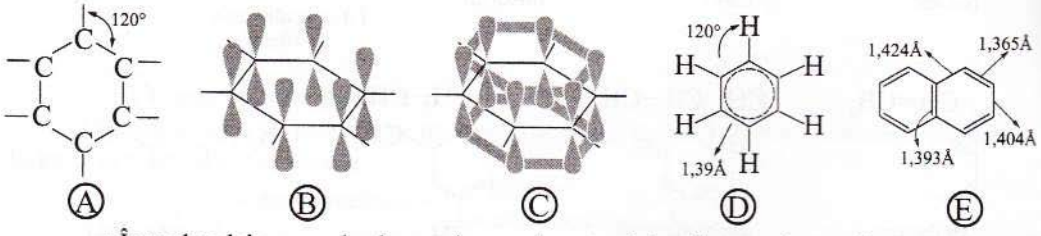


trifenilmetan

Structură

• În molecula benzenului, toți cei șase atomi de carbon sunt hibridizați sp^2. Fiecare atom de carbon formează trei legături σ prin intermediul orbitalilor hibrizi sp^2. Aceste legături σ sunt

orientate în același plan și au între ele unghiuri de 120°, determinând o catenă hexagonală (structura A). Cei șase orbitali p, câte unul de la fiecare atom de carbon, au axele paralele (structura B) și se întrepătrund lateral, dând naștere unui orbital molecular π de legătură, stabil, extins pe întreg ciclu (structura C). În acest orbital π extins, gravitează șase electroni π, care nu sunt localizați în trei legături π, ci sunt delocalizați pe întreg ciclu. Acest ansamblu de șase electroni π delocalizați este numit sextet aromatic și conferă stabilitate nucleului benzenic.

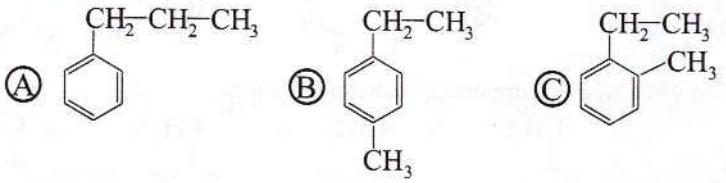


Ⓐ Ⓑ Ⓒ Ⓓ Ⓔ

• În moleculele cu nuclee benzenice condensate, delocalizarea electronilor π în orbitalul molecular extins nu este uniformă. De aceea, legăturile carbon - carbon nu sunt toate identice (structura E) și, în comparație cu benzenul, aceste arene au un caracter aromatic mai slab și un caracter nesaturat mai accentuat.

Izomerie

• Arenele cu aceeași formulă moleculară pot fi între ele izomeri de catenă (exemplu: A și B) sau de poziție (exemplu: B și C).



Ⓐ Ⓑ Ⓒ

Proprietăți fizice

• Moleculele arenelor sunt nepolare sau slab polare și au mase moleculare mari. Între moleculele arenelor se exercită forțe van der Waals.

• Hidrocarburile aromatice mononucleare sunt substanțe lichide la temperatura ambiantă.

• Hidrocarburile aromatice polinucleare sunt substanțe solide, cristalizate, la temperatura ambiantă. Naftalina sublimează ușor la temperatura camerei.

• Hidrocarburile aromatice sunt insolubile în apă, dar sunt solubile în solvenți organici (hidrocarburi lichide).

• Benzenul și alchilbenzenii au densități mai mici decât apa.

• Hidrocarburile aromatice au mirosuri caracteristice. Vaporii de benzen sunt toxici. Benzenul și arenele polinucleare condensate sunt cancerigene.

Proprietăți chimice

1. Reacții de substituție

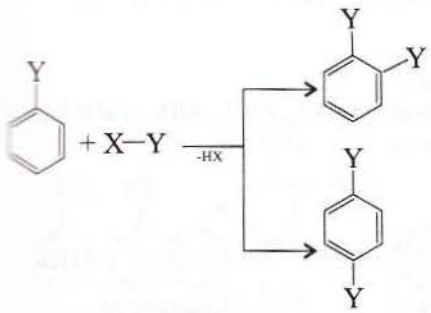
$Ar—H + X—Y \rightarrow Ar—Y + HX$ *Condiții*:

• catalizatori specifici.

Orientarea reacției de substituție (A) (vezi pag. 320 - 323)

• Un substituent de ordinul I activează față de reacția de substituție nucleul benzenic de care este legat și orientează următorul substituent în pozițiile orto și para față de el. În amestecul

de reacție, cei doi izomeri apar în proporții diferite care depind de natura substituenților și a reactantului.



Substituenți de ordinul I:

—F, —Cl, —Br, —I;

—O—H, —O—R, —O^-;

—NH_2, —NHR, —NR_2;

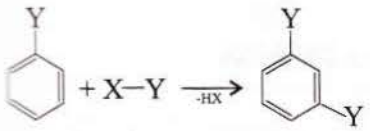
—R (radicali alchil): —CH_3, —CH_2—CH_3 etc.;

—CH_2Cl; —CH_2—OH;

—CH=CH_2;

—C_6H_5.

• Un substituent de ordinul II dezactivează față de reacția de substituție nucleul benzenic de care este legat și orientează următorul substituent în poziția meta față de el.



Substituenți de ordinul II:

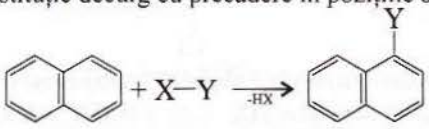
—CH=O, >C=O;

—COOH, —COOR, —$CONH_2$, —COCl, —C≡N;

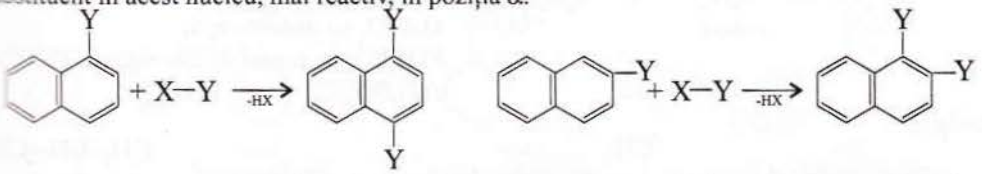
—N=O, —NO_2;

—CCl_3.

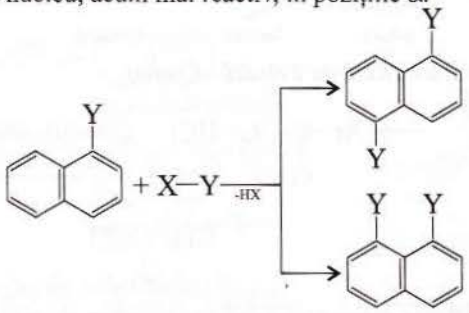
• În molecula naftalinei, pozițiile α sunt mai reactive în reacțiile de substituție decât pozițiile β și reacțiile de substituție decurg cu precădere în pozițiile α.



Un substituent de ordinul I activează nucleul benzenic de care este legat și dirijează noul substituent în acest nucleu, mai reactiv, în poziția α.



Un substituent de ordinul II dezactivează nucleul benzenic de care este legat și dirijează noul substituent în celălalt nucleu, acum mai reactiv, în pozițiile α.



Obținerea compusului 1,8-disubstituit este uneori defavorizată steric (aglomerație de atomi și apariția repulsiilor între norurile electronice) și în aceste cazuri acest compus apare în cantități mai mici.

Reacțiile de substituție pe nucleul aromatic se orientează într-o proporție mică și în pozițiile defavorizate.

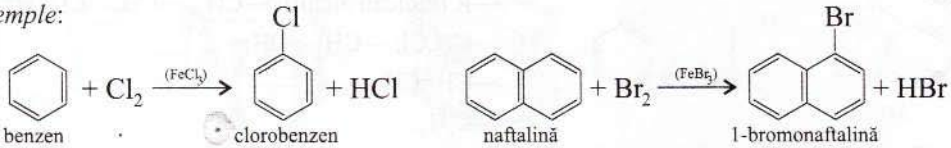
1.1. Reacția de halogenare

$Ar—H + X—X \rightarrow Ar—X + HX$ *Condiții*:

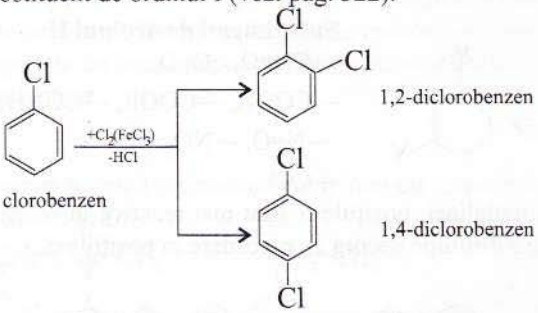
unde X = Cl, Br

- catalizatori ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $AlBr_3$, $FeBr_3$)
- întuneric.

Exemple:



- Atomii de halogen dezactivează nucleul benzenic față de reacția de substituție, deși au efect de orientare de substituent de ordinul I (vezi pag. 322).



1.2. Reacția de alchilare (Reacție Friedel - Crafts) (vezi pag. 321, 323)

a) $Ar—H + R—X \rightarrow Ar—R + HX$ *Condiții*: $AlCl_3$ anhidră.

unde: R = radical alchil, X = Cl, Br, I

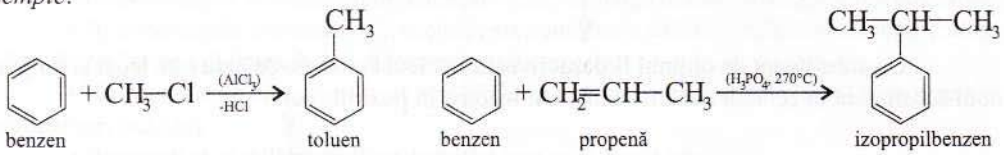
b) $Ar—H + \underset{\text{alchenă}}{C_nH_{2n}} \rightarrow Ar—C_nH_{2n+1}$ *Condiții*:

a) $AlCl_3$ cu urme de apă;

b) H_3PO_4 pe suport de kieselgur la 270°C;

c) H_2SO_4.

Exemple:

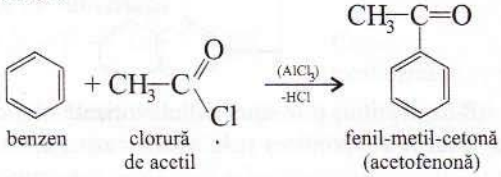


1.3. Reacția de acilare (Reacție Friedel - Crafts)

$Ar—H + R—C(=O)—Cl \rightarrow Ar—C(=O)—R + HCl$ *Condiții*: catalizatori $AlCl_3$, $AlBr_3$.

unde: R = alchil sau aril

Exemplu:

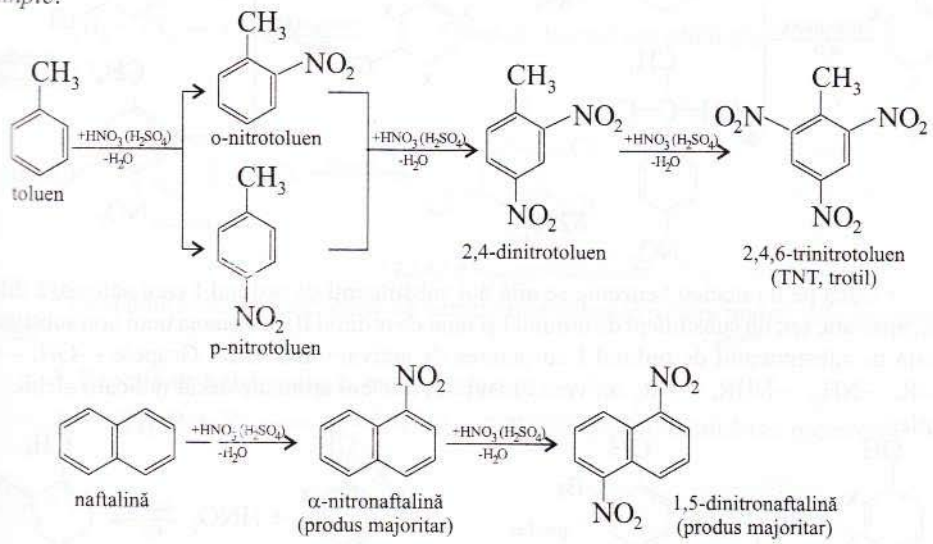


1.4. Reacția de nitrare (vezi pag. 321)

$Ar—H + HNO_3 \rightarrow Ar—NO_2 + H_2O$ *Condiții*:

- amestec nitrant (amestec de soluții concentrate de HNO_3 și H_2SO_4), temperatura: 50-60°C.

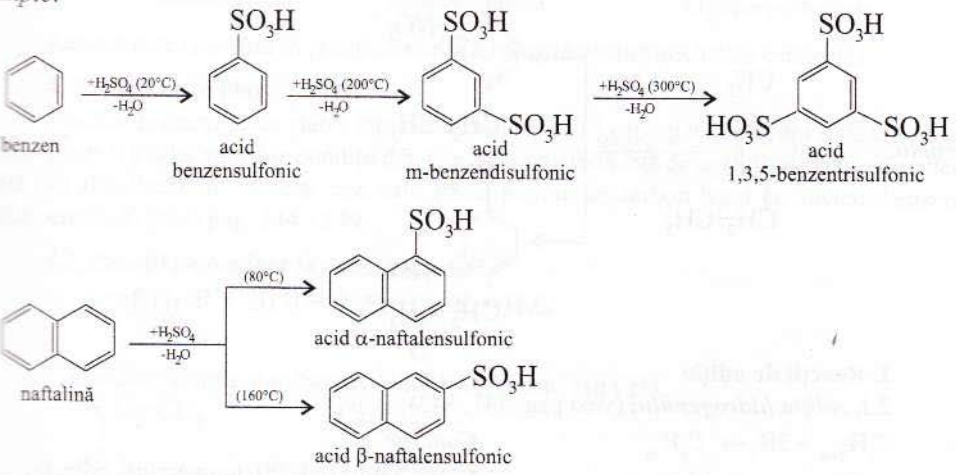
Exemple:



1.5. Reacția de sulfonare (vezi pag. 321)

$Ar—H + H_2SO_4 \rightarrow Ar—SO_3H + H_2O$ *Condiții*: H_2SO_4, soluții concentrate sau oleum (H_2SO_4 cu 20% SO_3).

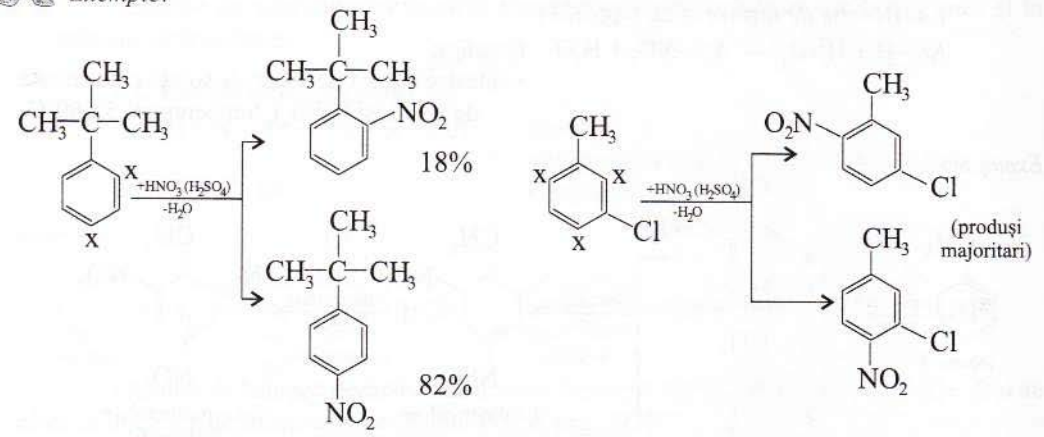
Exemple:



Orientarea reacției de substituție (B)

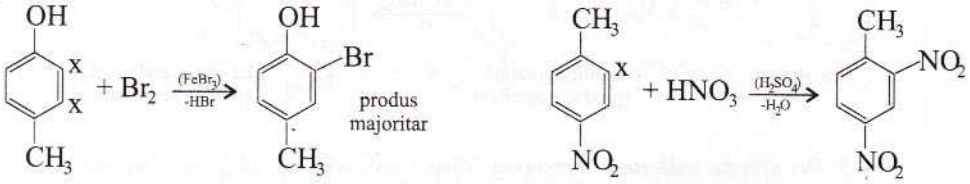
• Pozițiile orto față de radicalii alchil voluminoși sau dintre doi substituenți sunt defavorizate steric și produșii de substituție corespunzători se obțin în proporție mică sau foarte mică.

Exemple:



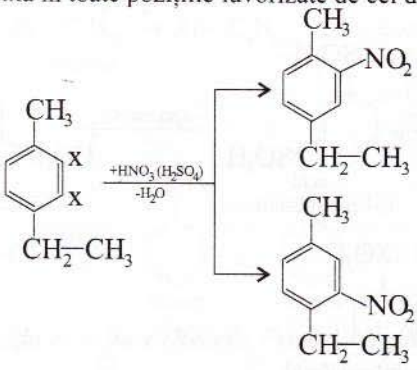
• Dacă pe un nucleu benzenic se află doi substituenți de ordinul I care activează diferit nucleul aromatic sau un substituent de ordinul I și unul de ordinul II, orientarea unui nou substituent este dată de substituentul de ordinul I cu puterea de activare mai mare. Grupele —OH, —O⁻, —O—R, —NH_2, —NHR, —NR_2 activează mai mult nucleul aromatic decât radicalii alchil.

Exemple:



• Dacă pe un nucleu benzenic se află doi substituenți cu o putere activantă similară, noul substituent se va fixa în toate pozițiile favorizate de cei doi substituenți.

Exemplu:



2. Reacții de adiție

2.1. Adiția hidrogenului (vezi pag. 341, 343)

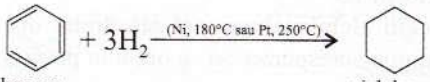
$C_nH_{2n-6} + 3H_2 \rightarrow C_nH_{2n}$

arenă — cicloalcan

Condiții:

• catalizatori (Ni, Pt), temperaturi ridicate.

Exemple:



benzen — ciclohexan

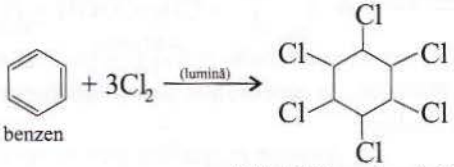
naftalină tetralină decalină

2.2. Adiția halogenilor la benzen

$C_6H_6 + 3X_2 \rightarrow C_6H_6X_6$ *Condiții:* lumină sau promotori.

unde: X = Cl, Br

Exemplu:



benzen

1,2,3,4,5,6 hexaclorociclohexan

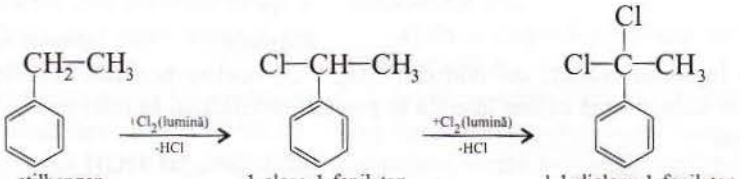
• Unul dintre izomerii sterici de tip hexaclorociclohexan, numit lindan, este un insecticid eficient.

3. Reacția de halogenare în catena laterală

$Ar{-}CH_2{-}R + X_2 \longrightarrow Ar{-}\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}}{-}R + HX$ *Condiții*: lumină sau promotori.

unde: X = Cl, Br

Exemplu:



etilbenzen 1-cloro-1-feniletan 1,1-dicloro-1-feniletan

Reacția este orientată în poziția benzilică (poziția vecină nucleului benzenic).

4. Reacții de oxidare

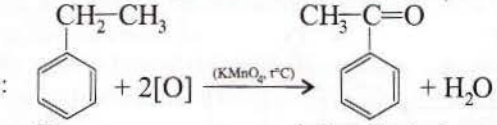
Nucleul benzenic este stabil față de agenții oxidanți care atacă legătura dublă. Nucleul benzenic poate fi oxidat numai în condiții drastice. Mai sensibilă față de agenții oxidanți este catena laterală din alchilbenzeni. În acest caz, este atacat atomul de carbon legat de nucleul benzenic (poziție benzilică) (vezi pag. 344 - 349).

4.1. Reacții de oxidare la catena laterală

a) $Ar{-}CH_2{-}R + 2[O] \longrightarrow Ar{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}R + H_2O$

Condiții: soluție slab bazică de $KMnO_4$ la cald sau CrO_3.

Exemplu:

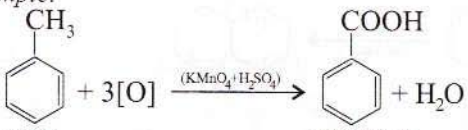


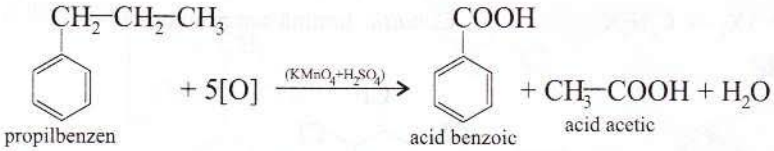
etilbenzen fenil-metil-cetonă (acetofenonă)

b) $Ar{-}CH_2{-}CH_2{-}R + 5[O] \longrightarrow Ar{-}COOH + R{-}COOH + H_2O$

Condiții: soluții apoase de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 sau $KMnO_4$ și H_2SO_4.

Exemple:

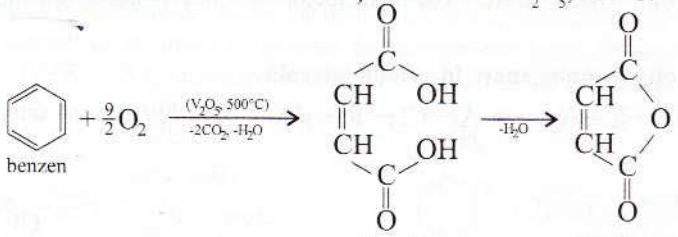




• Alchilbenzenii de tipul $C_6H_5—CR_3$, în care atomul de carbon din poziția benzilică nu se leagă de atomi de hidrogen, nu se oxidează.

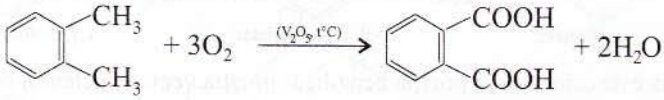
4.2. Reacții de oxidare la nucleu

a) *Oxidarea benzenului* *Condiții*: catalizator V_2O_5, 500°C.

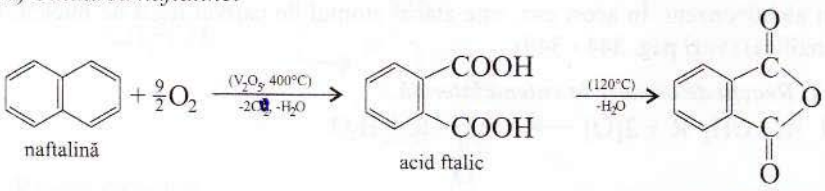


• În aceste condiții de oxidare (V_2O_5, t°C), nucleul benzenic din alchilbenzeni nu se degradează. Este atacată catena laterală în poziția benzilică și, în felul acesta, nucleul benzenic este protejat.

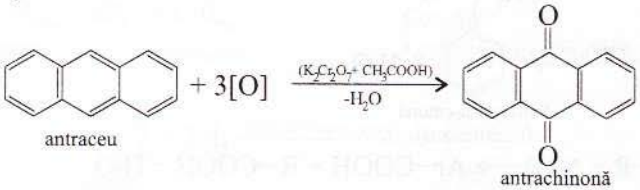
Exemplu:



b) *Oxidarea naftalinei*



c) *Oxidarea antracenului*



Metode de obținere a arenelor

1. Dehidrogenarea alcanilor cu mai mult de 6 atomi de carbon în moleculă, a ciclohexanului și a alchilciclohexanilor (vezi pag. 36)

2. Trimerizarea acetilenei și a alchinelor inferioare (vezi pag. 82)

3. Alchilarea arenelor (reacția Friedel - Crafts)

4. Separarea din gudroanele rezultate la distilarea uscată a cărbunilor de pământ

Utilizări

• Arenele sunt materii prime importante pentru multe sinteze: medicamente, coloranți, explozivi, detergenți, insecticide, mase plastice și cauciucuri, fire și fibre sintetice, rășini sintetice etc.

• Alchilbenzenii sunt utilizați ca solvenți.

PROBLEME

7.1. Să se determine formula moleculară a următoarelor hidrocarburi:

a) arena mononucleară cu catenă laterală saturată cu masa molară μ=120 g/mol;

b) arena are NE=5 care are masa atomilor de carbon de 12 ori mai mare decât masa atomilor de hidrogen;

c) arena dinucleară cu nuclee izolate și catenă laterală saturată care conține 7,69% H;

d) arena dinucleară cu nuclee condensate și catenă laterală saturată pentru care diferența dintre numărul atomilor de carbon și numărul atomilor de hidrogen din moleculă este 1.

7.2. Despre hidrocarbura A se cunosc următoarele informații:

- este o arenă cu NE=4;
- conține 89,55% C;
- are în moleculă doi atomi de carbon secundari;
- formează prin nitrare un singur mononitroderivat.

a) Să se determine formula plană și denumirea hidrocarburii A.

b) Să se scrie formulele plane ale arenelor izomere cu hidrocarbura A care au o singură catenă laterală.

c) Să se identifice izomerul hidrocarburii A care prezintă stereoizomeri și să se precizeze tipul acestora.

7.3. O probă cu masa de 2,36 g dintr-o arenă A cu NE=5 și catenă laterală aciclică reacționează la întuneric cu 80 g de soluție de Br_2 în CCl_4 de concentrație 4%.

a) Să se determine formula moleculară a hidrocarburii A.

b) Să se scrie, după caz, formulele plane sau formulele structurale ale izomerilor care corespund arenei A și să se precizeze numărul lor.

c) Să se identifice izomerul B despre care se cunosc următoarele informații:

- are aceeași formulă moleculară cu A;
- este o arenă care nu are în moleculă atomi de carbon primari;
- nu decolorează la întuneric soluția de Br_2.

d) Să se scrie ecuația următoarei reacții chimice:

$$B + xCl_2 \xrightarrow[-xHCl]{(lumină)} C$$

unde C este compusul clorurat ce conține 23,278% Cl.

e) Să se calculeze masa de compus C care se poate obține dacă se introduc în proces 236g de compus B și dacă randamentul procesului este de 80%.

7.4. O arenă dinucleară A cu NE=7 conține 92,3% C.

a) Să se determine formula moleculară a arenei A.

b) Să se scrie formulele plane ale arenelor cu formula moleculară a hidrocarburii A. Să se precizeze denumirile acestor hidrocarburi.

c) Pentru izomerul B care are două catene laterale grefate în pozițiile mai reactive cele mai depărtate între ele, să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:

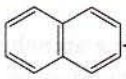
$$B + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{(lumină)} C$$

$$B + HNO_3 \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4)} D$$

$$B + 3O_2 \xrightarrow{(V_2O_5,\ t°C)} E + 2H_2O$$

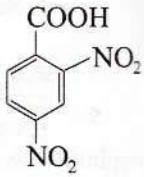
7.5. Să se identifice intermediarii din următoarele sinteze teoretic posibile și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

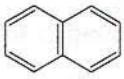
a) $\xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3(H_2SO_4)}$ a $\xrightarrow[-HCl]{+CH_3Cl(FeCl_3)}$ b $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)}$ c

b)  $\xrightarrow{+CH_2=CH_2\ (H_2SO_4)}$ d $\xrightarrow[-CO_2,\ -2H_2O]{+6[O]\ (KMnO_4+H_2SO_4)}$

$\rightarrow$ e $\xrightarrow[-H_2O]{+H_2SO_4(80°C)}$ f (produs majoritar)

c) g $\xrightarrow[-HCl]{+CH_3Cl(FeCl_3)}$ h $\xrightarrow[-2H_2O]{+2HNO_3\ (H_2SO_4)}$ i $\xrightarrow[-H_2O]{+3/2O_2(V_2O_5,\ t°C)}$



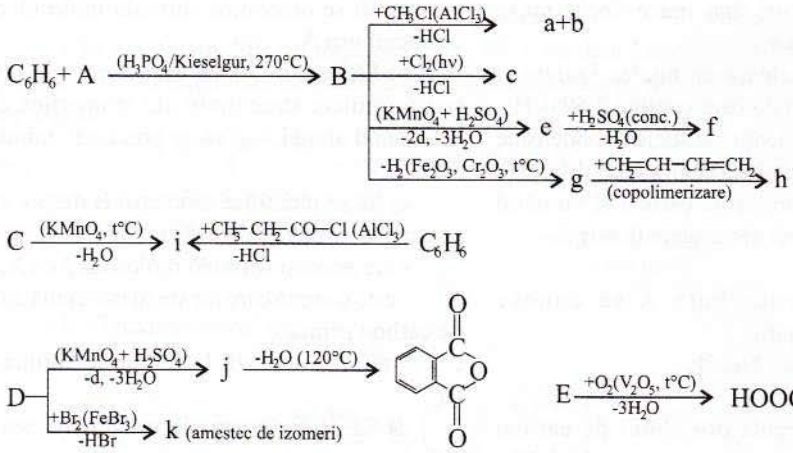
d)  $\xrightarrow[-2CO_2,\ -H_2O]{+9/2O_2(V_2O_5,\ t°C)}$ j $\xrightarrow{+CH_2=CH-CH_3\ (H_2SO_4)}$

$\rightarrow$ k $\xrightarrow[-HCl]{Cl_2(lumină)}$ l

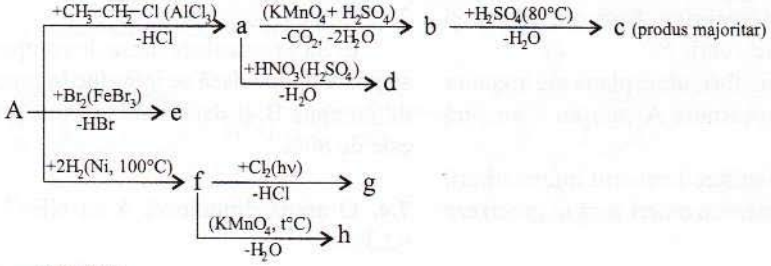
e) $\xrightarrow[-HCl]{+CH_3-CH_2-Cl\ (AlCl_3)}$ m $\xrightarrow[-H_2O]{+2[O]\ (KMnO_4,\ t°C)}$

$\rightarrow$ n $\xrightarrow[-HCl]{+CH_3-COCl\ (AlCl_3)}$ o

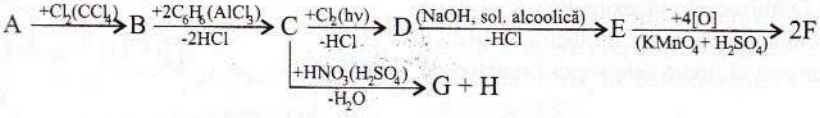
Schema 7.1.

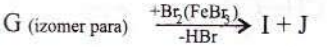


Schema 7.2.

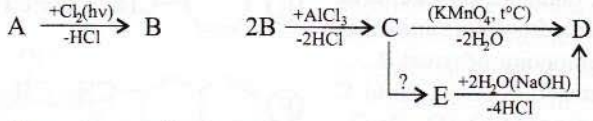


Schema 7.3.





Schema 7.4.



7.6. Se consideră schema de reacții 7.1., unde A este o alchenă, B este o hidrocarbură ce conține 17,8% H, iar C, D, E sunt izomeri ai hidrocaburii B. Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

7.7. Se consideră schema de reacții 7.2. unde A este o hidrocarbură aromatică cu NE=7 care conține 93,75% C.

Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

7.8. O hidrocarbură A cu formula moleculară C_8H_{10} pentru care pozițiile benzilice sunt identice cu pozițiile alilice participă la reacțiile indicate mai jos în condiții de reacție corespunzătoare:

$A + H_2 \xrightarrow{Ni} B$

$B + Cl_2 \xrightarrow{hv} D + HCl$

$B \rightarrow C + 2H_2$

$A + Cl_2 \xrightarrow{hv} E + HCl$

$E + H_2 \xrightarrow{Ni} D$

Să se identifice substanțele A, B, C, D, E și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

7.9. O hidrocarbură A cu raportul de masă C:H = 6:1 și care conține în moleculă numai atomi de carbon hibridizați sp^2 inițiază schema de reacții 7.3.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze volumul soluției de Cl_2 în CCl_4 de concentrație 0,1 M necesar clorurării a 24,6 L de hidrocarbură A, măsurați la 2 atm și 27°C.

c) Să se calculeze masa amestecului nitrant ce conține 63% acid azotic consumat în transformarea C → G + H. Cantitatea de substanță C care se nitrează este cea care se obține din cantitatea de hidrocarbură A indicată la punctul b), considerând transformările totale.

d) Să se determine NE pentru substanțele C și E.

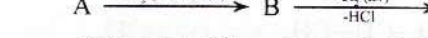
7.10. Se consideră schema de reacții 7.4. unde substanța A este o hidrocarbură cu NE=4 și M=92 și substanța D este un compus dicarbonilic.

a) Să se identifice substanțele A, B, C, D și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se indice reacția chimică de obținere a substanței D din antracen și să se calculeze cantitatea de substanță D care se obține din 179,8kg de antracen de puritate 99%.

c) Să se identifice substanța E și să se indice condițiile transformării C → E.

7.11. Un compus monoclururat C cu NE=5, diciclic, cu un conținut în clor de 21,32% se poate obține din următorul șir de reacții:



a) Să se identifice substanțele A, B, C și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze cantitatea de compus C obținută din 404,21 kg de A, dacă randamentul reacției de hidrogenare este de 95%, iar randamentul reacției de clorurare este de 90%.

7.12. O hidrocarbură aromatică A cu două nuclee condensate și masa moleculară 142 cu poziția mai activă liberă este supusă reacției de nitrare.

a) Să se determine structura hidrocarburii A.

b) Să se determine randamentul reacției de nitrare dacă din 213 kg de hidrocarbură aromatică s-au obținut 240 kg de mononitroderivat B.

c) Să se indice structura compusului C rezultat prin oxidarea energică (O_2, V_2O_5, 500°C) a mononitroderivatului B.

7.13. O soluție de naftalină în toluen are un conținut în carbon de 92,3077% (procente de masă). Considerând că naftalina și toluenul se consumă total, să se calculeze:

a) masa amestecului nitrant necesar transformării a 31,2 g de soluție aromatică în mononitroderivați, știind că acidul azotic se utilizează în exces de 5% față de cantitatea necesară și că în amestecul nitrant raportul molar HNO_3:H_2SO_4:H_2O = 1:1:0,5;

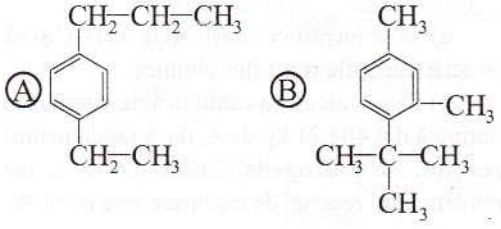
b) masa soluției de H_2SO_4 de concentrație 98% necesară obținerii amestecului nitrant;

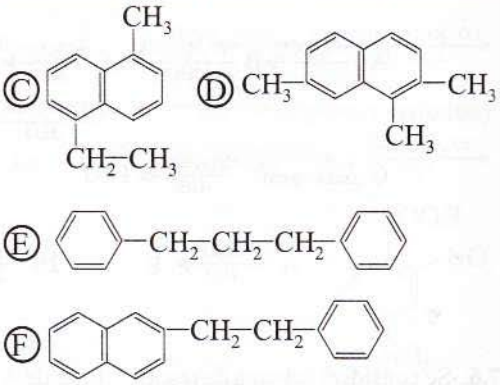
c) concentrația procentuală a soluției de HNO_3 folosite la obținerea amestecului nitrant;

d) concentrațiile procentuale ale acizilor azotic și sulfuric din soluția apoasă rezultată după îndepărtarea produșilor organici;

e) volumul de Cl_2 (c.n.) necesar reacțiilor de clorurare fotochimică posibile, considerând că rezultă produsul de clorurare maximă și că se introduc în reacție 31,2 g de soluție aromatică.

7.14. Să se precizeze denumirile următoarelor hidrocarburi aromatice:





7.15. Să se indice structura și denumirea pentru fiecare dintre următorii izomeri cu formula moleculară $C_{10}H_{14}$:

a) izomerul A care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 acid benzoic și acid propanoic;

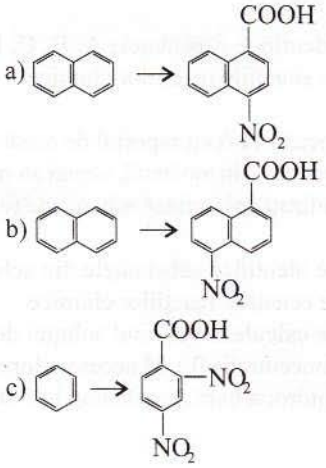
b) izomerul B care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 acid 1,4-benzendicarboxilic, iar prin nitrare un singur mononitroderivat;

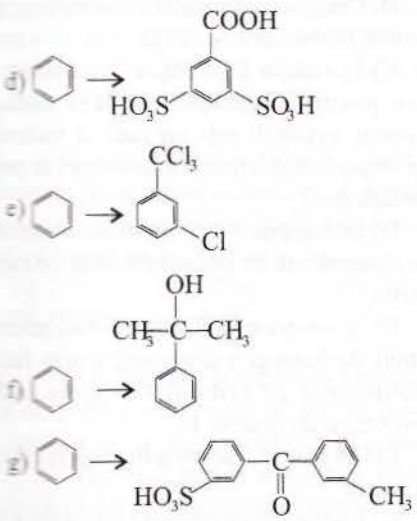
c) izomerul C care formează prin nitrare doi mononitroderivați izomeri și prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 un acid tricarboxilic care poate forma o anhidridă ciclică;

d) izomerul D care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 un acid tricarboxilic care nu poate forma o anhidridă ciclică;

e) izomerul E care are o singură poziție benzilică și care poate genera două alchene.

7.16. Să se indice etapele următoarelor sinteze, considerând compușii majoritari:





7.17. O probă de toluen cu masa de 92 kg este supusă nitrării rezultând un amestec de mono-, di- și trinitrotoluen în raport molar 1:2:7. La nitrare se consumă 520 kg de amestec nitrat în care HNO_3 și H_2SO_4 se află în raport molar de 1:1. Știind că se consumă total toluenul și acidul azotic, să se calculeze:

a) masa de trinitrotoluen obținută;

b) procentul de toluen transformat în trinitrotoluen;

c) concentrația procentuală a soluției acide rămase după îndepărtarea compușilor organici;

d) concentrația procentuală a soluției de HNO_3 folosite la obținerea amestecului nitrat, dacă acesta s-a preparat prin amestecarea unei soluții de H_2SO_4 de concentrație 98% și a unei soluții de HNO_3.

7.18. Prin sulfonarea unei probe de benzen se obțin 3960 g de amestec de acid benzensulfonic, acid benzendisulfonic și acid benzentrisulfonic în raport molar 6:3:1. Să se determine:

a) masa probei de benzen;

b) masa soluției de H_2SO_4 de concentrație 98% consumată, știind că acidul sulfuric se află în exces de 20%;

c) masa de oleum cu 20% SO_3 ce trebuie adăugată la acidul sulfuric rezidual pentru a-l readuce la concentrația de 98%.

7.19. Se consideră următoarea schemă de reacție:

$$A \xrightarrow[AlCl_3/H_2O]{+a} B \xrightarrow{-H_2} C$$

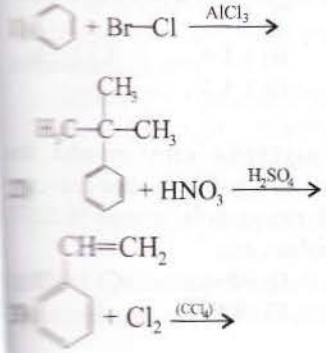
Știind că A are $\mu = 78$ g/mol și că C este o hidrocarbură aromatică mononucleară ce conține 91,525% C și 8 electroni π în moleculă, să se determine conținutul în carbon, procente de masă, dintr-un amestec:

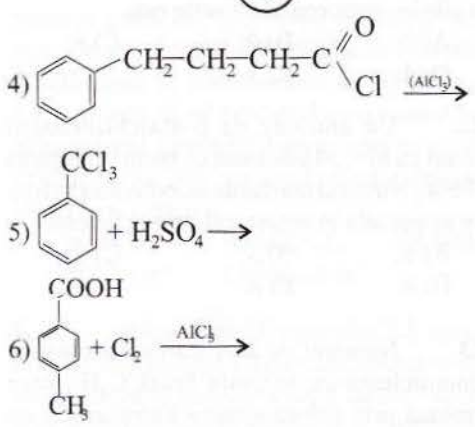
a) echimolar de B și C;

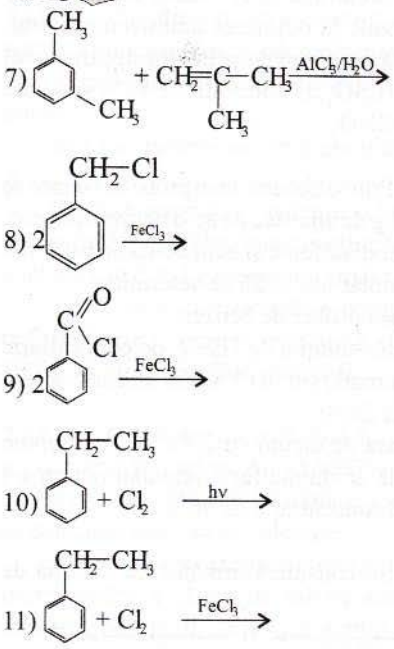
b) echimasic de B și C.

Teste tip A

7.20. Să se completeze ecuațiile reacțiilor chimice de mai jos teoretic posibile, considerând produșii majoritari:







Să se aleagă afirmațiile corecte referitoare la reacțiile de mai sus.

A) Toate reacțiile sunt reacții de substituție cu excepția reacției 3 care este o reacție de adiție.

B) Din reacția 1 rezultă un compus organic cu masa moleculară M=157.

C) În reacția 2 se obține în cantitate mai mare p-nitro-izopropilbenzenul deoarece radicalul terț-butil este un radical voluminos care împiedică orientarea substituției în poziția orto față de el.

D) În reacțiile 4 și 5 orientarea substituției este determinată de doi substituenți de ranguri diferite.

E) În reacția 6 va fi substituit cu prioritate atomul de hidrogen din poziția orto față de substituentul de ordinul I și meta față de subsituentul de ordinul II.

F) Din reacția 7 se obțin în proporții diferite 4 izomeri.

G) Hidrocarbura obținută din reacția 8 are NE=9.

H) Compusul rezultat din reacția 9 se poate obține și prin oxidarea antracenului cu soluție de $K_2Cr_2O_7$ și CH_3COOH.

I) Compușii monocloruraţi obținuți din reacțiile 10 și 11 sunt izomeri de poziție.

J) Toate reacțiile care au loc în prezență de $AlCl_3$ sunt reacții de alchilare.

K) Reacțiile 4, 7 și 8 sunt reacții de alchilare.

B Teste tip

7.21. Un amestec de hidrocarburi aromatice cu formula moleculară C_8H_{10} este supus nitrării. Numărul maxim de mononitroderivați care se pot afla în amestecul de reacție este:

A) 7; B) 9; C) 8;
D) 4; E) 3.

7.22. Un amestec de p-dialchilbenzeni izomeri cu M=134 este tratat cu brom în prezență de $FeBr_3$. Numărul maxim de monobromoderivați care se pot afla în amestecul de reacție este:

A) 5; B) 3; C) 2;
D) 4; E) 8.

7.23. Numărul de hidrocarburi aromatice mononucleare cu formula brută C_3H_4, care formează prin dehidrogenare hidrocarburi cu NE=5 ce pot decolora soluția de brom în CCl_4, este:

A) 2; B) 3; C) 8;
D) 5; E) 1.

7.24. Antrachinona se obține prin oxidarea antracenului cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$. Raportul molar $C_{14}H_{10}$:$K_2Cr_2O_7$:CH_3COOH este:

A) 1:1:1; B) 1:1:4; C) 1:1:8;
D) 2:2:5; E) 3:1:3.

7.25. Prin nitrarea unei probe de toluen se obțin 2740 g de amestec de o-, m- și p-nitrotoluen în raport molar o:m:p=58:5:37. Masa probei de toluen este:

A) 184 g; B) 9200 g; C) 1840kg;
D) 20 g; E) 1840 g.

Volumul (c.n.) de oxigen necesar ... a 2L de C_6H_6, cu ρ=0,88 g/cm^3 este:
A) 169,23 L; B) 3790 m^3; C) 3,79 m^3;
D) 3,79 L; E) 18,9 m^3.

Prin hidrogenarea naftalinei cu H_2 în ... de Ni, se obține un amestec de tetralină ... decalină ce conține 10,1123% H. Procentul de ... transformată în decalină este:
A) 75%; B) 25%; C) 7,5%;
D) 33,33%; E) 2,5%.

O soluție de naftalină în benzen cu ... de 1688 g ce conține 92,417% benzen ... oxidată cu O_2, la 400-500°C, în prezență ... V_2O_5. Raportul molar anhidridă ftalică: ... maleică din amestecul rezultat este:
A) 1:20; B) 20:1; C) 1:10;
D) 10:1; E) 1:1.

Prin hidrogenare, o probă de naftalină ... crește masa cu 3,125%. Substanța rezultată ...
A) decalina;
B) ciclohexanul;
C) antrachinona;
D) tetralina;
E) metilciclohexanul.

Toluenul poate decolora o soluție ... de $KMnO_4$, dacă amestecul este încălzit ... îndelungat. În soluția apoasă ... se află dizolvat:
A) K_2SO_4; D) C_6H_5—COOK;
B) $MnSO_4$; E) MnO_2.
C) C_6H_5—CH_3;

Un amestec de benzen și toluen ... conține 92% C. Compoziția procentuală masică ... amestecului este:
A) 66,67% C_6H_6; 33,33% C_7H_8;
B) 69,33% C_6H_6; 30,67% C_7H_8;
C) 50% C_6H_6; 50% C_7H_8;
D) 75% C_6H_6; 25% C_7H_8;
E) 25% C_6H_6; 75% C_7H_8.

Numărul izomerilor trisubstituiți ai ... benzenului cu trei radicali diferiți este:
A) 6; B) 7; C) 8;
D) 9; E) 10.

7.33. Prin mononitrarea toluenului cu 62,5kg de amestec sulfonitric ce conține 32% HNO_3, se formează o soluție apoasă care conține 2,245% HNO_3. Masa de toluen supusă nitrării este:
A) 20 kg; B) 21 kg; C) 22 kg;
D) 27,6 kg; E) 24 kg.

7.34. Conținutul în carbon al unui amestec echimolecular de etilbenzen și naftalină este:
A) 92,2%; B) 92,3%; C) 91%;
D) 94,5%; E) 80%.

7.35. Prin nitrarea a 9,2 g de toluen cu amestec sulfonitric se formează compusul A ce conține 18,5% N. Masa amestecului sulfonitric ce conține 31,5% HNO_3 necesar nitrării este:
A) 50 g; B) 55 g; C) 60 g;
D) 65 g; E) 70 g.

7.36. Se supun hidrogenării 390g de benzen la 250°C pe catalizator de platină, cu 448 L (c.n.) de hidrogen. Știind că presiunea scade la 6,86 atm într-un recipient de 100 L la temperatură de lucru și considerând toți componenții în stare gazoasă, randamentul de hidrogenare al benzenului este:
A) 80%; B) 75%; C) 90%;
D) 50%; E) 60%.

7.37. Se alchilează 780 kg de benzen cu un amestec gazos ce conține 60% etenă, procente volumetrice, și rezultă un amestec de etilbenzen, dietilbenzen și trietilbenzen în raport molar 3:1:1. Știind că tot benzenul se consumă și că în amestecul gazos final etena este în procent volumetric de 10%, volumul amestecului gazos inițial (c.n.) este:
A) 672L; B) 645,12L; C) 448L;
D) 224 m^3; E) 645,12 m^3.

7.38. Un amestec format din 0,2 moli de omolog al benzenului și din cantitatea de oxigen stoechiometric necesar arderii acestei cantități este introdus într-un recipient cu volumul de

10L. Știind că inițial presiunea din recipient este de 5,166 atm și că temperatura amestecului este de 27°C, formula moleculară a hidrocarburii supusă arderii și presiunea din recipient după ardere, la temperatura de 27°C sunt:

A) C_8H_{10} 3,936 atm;
B) C_7H_8 3,444 atm;
D) C_7H_8 4,428 atm;
C) C_8H_{10} 5,166 atm;
E) C_9H_{12} 3,442 atm.

7.39. La nitrarea unei probe de naftalină se utilizează 46,2 g de amestec nitrat ce conține 30% HNO_3. Știind că din reacție se obține un mononitroderivat și că, în soluția apoasă reziduală, acidul azotic are o concentrație de 3,387%, cantitatea de naftalină nitrată este:

A) 0,2 moli;
B) 5 moli;
C) 28,16 g;
D) 256 g;
E) 128 g.

7.40. Atomii de carbon din moleculele arenelor cu NE=4 și catenă laterală sunt hibridizați:

A) numai sp și sp^2;
B) numai sp^3;
C) sp, sp^2 și sp^3;
D) sp^2 și sp^3;
E) nu sunt hibridizați.

7.41. Dicromatul de potasiu în mediu acid își schimbă culoarea de la portocaliu la verde în reacție cu:

A) toluenul;
B) propena;
C) antracenul;
D) benzenul;
E) A, B, C.

Teste tip

7.42. Referitor la benezen sunt corecte afirmațiile:

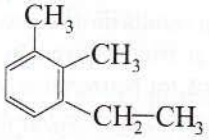
1 entalpia molară de formare a benzenului este cu 36 kcal mai mică decât entalpia molară de formare a ciclohexatrienei;

2. trei legături C—C sunt mai lungi decât celelalte trei;

3. toate legăturile dintre atomii de carbon au aceeași lungime;

4. 1 mol de benzen poate adiționa 1 mol, 2 moli sau 3 moli de Cl_2 în etape.

7.43. Referitor la hidrocarbura aromatică cu formula plană:



sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 1-etil-2,3-dimetilbenzen;

2. formează prin oxidare cu O_2 la cald în prezență de V_2O_5 acidul 1,2,3-benzentricarboxilic;

3. formează prin nitrare trei mononitroderivați;

4. este izomer cu terț-butilbenzenul.

7.44. Se consideră reacțiile de clorurare fotochimică de mai jos:

$$(1)\ A + 3Cl_2 \xrightarrow{(hv)} a$$

$$(2)\ B + 3Cl_2 \xrightarrow[-3c]{(hv)} B$$

unde A și B sunt două arene mononucleare ce conțin 92,3% și respectiv 91,3% carbon.

Referitor la aceste reacții sunt corecte afirmațiile:

1. reacția 1 este o reacție de adiție și reacția 2 este o reacție de substituție;

2. compusul a este un derivat hexaclorurat, iar compusul b este un derivat triclorurat;

3. hidrocarbura A are punctul de topire mai ridicat decât hidrocarbura B;

4. reacțiile 1 și 2 sunt reacții de adiție.

7.45. Hidrocarbura A cu NE=4 și M=106 dă următoarele reacții:

$$A \xrightarrow{+Cl_2,\ (hv)\ (1)} a$$

$$A \xrightarrow{+Cl_2,\ (FeCl_3)\ (2)} b + c$$

$$A \xrightarrow{-H_2} B \xrightarrow{+Cl_2,\ (CCl_4)\ (3)} d$$

Referitor la reacțiile indicate sunt corecte afirmațiile:

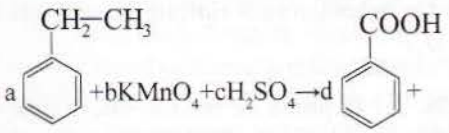
1. reacțiile de clorurare 1,2,3 sunt toate reacții de substituție;

2. reacțiile 1 și 2 sunt reacții de substituție;

3. a, b, c și d sunt derivați monoclorurați;

4. a, b și c sunt derivați monoclorurați.

7.46. Referitor la reacția de oxidare a etilbenzenului:



$$a + bKMnO_4 + cH_2SO_4 \rightarrow d + eK_2SO_4 + fMnSO_4 + gCO_2 + hH_2O$$

sunt corecte afirmațiile:

1. coeficienții reactanților sunt: a=5, b=12, c=18;

2. coeficienții d și g sunt identici;

3. pentru oxidarea unui mol de etilbenzen se consumă 1,2 L de soluție acidă de $KMnO_4$ 2M;

4. 1 L de soluție acidă de $KMnO_4$ 2M oxidează 106 g de etilbenzen.

7.47. Despre adiția hidrogenului la benzen nu sunt corecte afirmațiile:

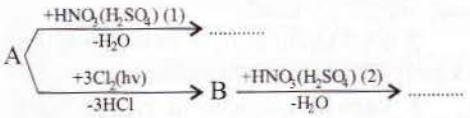
1. are loc în aceleași condiții ca adiția hidrogenului la etenă;

2. conduce la ciclohexan;

3. conduce la un amestec de ciclohexenă și ciclohexadienă;

4. are loc în prezență de Ni, la 180°C.

7.48. Se consideră reacțiile:



unde A este arena obținută prin dehidrogenarea avansată a n-heptanului.

Sunt corecte afirmațiile:

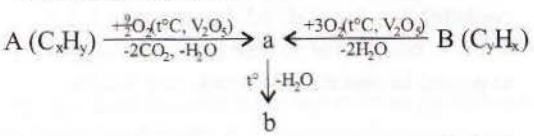
1. în ambele reacții de nitrare grupa NO_2 este orientată în meta față de substituenții deja existenți în moleculele compușilor A și B;

2. A conține un substituent de ordinul I care orientează grupa NO_2 în pozițiile orto și para față de el;

3. A și B conțin substituenți de același ordin;

4. B conține un substituent de ordinul II care orientează grupa NO_2 în poziția meta față de el.

7.49. Se consideră schema:



unde A este o hidrocarbură cu NE=7 și nuclee condensate, utilizată în gospodărie ca insecticid.

Sunt corecte afirmațiile:

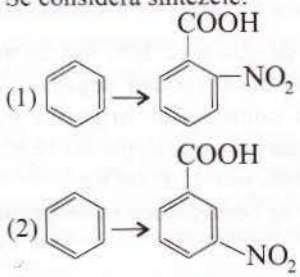
1. hidrocarbura A sublimează ușor și se evaporă la temperatura camerei;

2. hidrocarbura B este un dialchilbenzen;

3. 1 mol de a reacționează cu 2 moli de KOH;

4. b conține 32,43% oxigen.

7.50. Se consideră sintezele:



Succesiunea optimă a etapelor este:

1. pentru ambele sinteze: alchilare, oxidare, nitrare, separare de izomeri;

2. pentru sinteza 1: alchilare, nitrare, separare de izomeri, oxidare;

3. pentru ambele sinteze: nitrare, alchilare, oxidare;

4. pentru sinteza 2: alchilare, oxidare, nitrare.

7.51. Un amestec echimolecular de benzen, o-xilen și naftalină este oxidat cu aer la temperatură ridicată în prezență de V_2O_5, obținându-se 29,6 kg de anhidridă ftalică. Referitor la acest amestec sunt corecte afirmațiile:

1. masa amestecului supus oxidării este 31,2 kg;

2. volumul (c.n.) de aer cu 20% O_2, procente de volum, necesar oxidării amestecului este 134,4 m^3;

3. volumul soluției acide de $KMnO_4$ 2N necesar oxidării unei probe din amestecul considerat cu masa de 62,4 g este de 1,2 L;

4. conținutul în carbon al amestecului, exprimat în procente de masă, este 92,3%..

7.52. Benzenul se poate alchila în condițiile reacției Friedel - Crafts cu:

1. clorura de vinil; 3. clorura de fenil;
2. clorura de alil; 4. clorura de etil.

7.53. Prin tratarea benzenului cu 525 kg de soluție de H_2SO_4 de concentrație 98% se formează 790 kg de acid benzensulfonic. Sunt corecte afirmațiile:

1. masa de apă din amestecul final este 100,5 kg;

2. masa de H_2SO_4 care a reacționat este 514,5 kg;

3. masa de oleum cu 20% SO_3 ce trebuie adăugat la soluția apoasă separată după îndepărtarea compușilor organici pentru a o transforma într-o soluție de H_2SO_4 de concentrație 98% este 1507,69 kg;

4. masa de benzen care a reacționat este 409,5 kg.

7.54. Sunt mai reactive decât benzenul în reacțiile de substituție substanțele:

1. C_6H_5—OH, C_6H_5—O—CH_3;
2. C_6H_5—CO—NH—CH_3, C_6H_5—CH=O;
3. C_6H_5—NH—CH_3, C_6H_5—NH—CO—CH_3;
4. C_6H_5—C≡N, C_6H_5—Cl.

7.55. Prin tratarea cu ozon urmată de hidroliză în mediu reducător, o arenă mononucleară A conduce la un amestec format din: 2,3-pentandionă, 2-oxobutanal, 2-oxopropanal și etandial în raport molar: 1:1:1:3. Referitor la arena A sunt corecte afirmațiile:

1. are denumirea 1-etil-2-metilbenzen;

2. formează prin nitrare 4 mononitroderivați izomeri;

3. formează prin oxidare cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ la cald acid 1,2-benzendicarboxilic, dioxid de carbon și apă;

4. formează anhidridă maleică prin oxidare cu O_2 la temperaturi ridicate în prezență de V_2O_5.

7.56. O probă de benzen este tratată cu 1200g de oleum cu 20% SO_3, procente de masă. După reacție se separă o soluție apoasă de H_2SO_4 (acid rezidual) de concentrație 88,75%. Considerând că se obține numai acid benzensulfonic sunt corecte afirmațiile:

1. s-au obținut 1106 g de acid benzensulfonic;

2. în proba considerată se aflau 7 moli de benzen;

3. raportul molar dintre SO_3 care a reacționat și H_2SO_4 care a reacționat este 3:4;

4. în acidul rezidual se află 568 g de H_2SO_4.

7.57. O probă de benzen se alchilează cu etenă în vederea obținerii etilbenzenului (A). Știind că se obțin ca produse secundare o-dietilbenzenul (B) și p-dietilbenzenul (C) în raport molar 2:3 și că procesul se caracterizează prin c_u=70% și c_t=80%, sunt corecte afirmațiile:

1. din 5 kmoli de C_6H_6 introduși în proces reacționează 3,5 kmoli;

2. din 5 kmoli de C_6H_6 introduși în proces 4 kmoli se transformă în etilbenzen;

3. dacă se introduc în proces 5 kmoli de C_6H_6 se obțin 2 kmoli de o-dietilbenzen și 3kmoli de p-dietilbenzen;

4. în amestecul rezultat din reacție, raportul molar A:B:C:C_6H_6 = 7:0,4:0,6:2.

8 Petrol. Combustibili şi carburanţi

Petrol

• Ţiţeiul sau petrolul brut este o rocă sedimentară de natură bituminoasă, care se află în scoarţa terestră sub formă de zăcământ.

Ţiţeiul s-a format prin degradarea anaerobă, catalizată de unele bacterii, a microorganismelor animale şi mai ales a celor vegetale provenite din planctonul marin.

• Din punct de vedere chimic, ţiţeiul este un amestec de hidrocarburi gazoase şi solide dizolvate în hidrocarburi lichide.

Hidrocarburile din ţiţei fac parte din următoarele clase: alcani, cicloalcani, arene. Aceste hidrocarburi pot avea catene: aciclice liniare, aciclice ramificate, ciclice simple, ciclice cu catenă laterală. În ţiţei, nu se găsesc hidrocarburi nesaturate.

În ţiţei, apar de la termeni foarte uşori (CH_4) până la termeni cu masă moleculară mare (circa 1800). Pe lângă hidrocarburi, se găsesc, în cantităţi mici, şi compuşi cu oxigen, cu azot şi cu sulf.

• Ţiţeiul este un lichid vâscos, de culoare brună cu reflexe verzi - albăstrui, cu miros specific. Este insolubil în apă şi mai uşor decât apa (ρ=0,8-0,93g/cm^3). Formează cu apa o emulsie. Fiind un amestec de substanţe, nu are un punct de fierbere definit şi distilă continuu în intervalul 30 - 370°C.

• Prin prelucrarea primară a petrolului, proces complex în care se foloseşte în special distilarea, se separă diferite fracţiuni petroliere: benzină, eter de petrol, petrol lampant, motorină, uleiuri etc. Fiecare fracţiune petrolieră este un amestec de hidrocarburi care distilă într-un anumit interval de temperatură.

• Prelucrarea secundară a petrolului constă în supunerea unor fracţiuni petroliere unor procese de dehidrogenare, cracare sau izomerizare în anumite condiţii de temperatură şi presiune şi în prezenţa unor catalizatori şi separarea produşilor de reacţie prin diferite metode (distilare, extracţie etc.). Se obţin hidrocarburi mai valoroase ca materii prime sau carburanţi decât primele.

Combustibili

• Combustibilii sunt materiale care constituie sursa de căldură pentru viaţa cotidiană şi pentru diferite procese industriale. Drept combustibili se folosesc: gazele naturale, gazele de sondă, amestecul de propan şi butan din buteliile de aragaz, butanul, motorina, păcura, cărbunii, lemnul sau alte resturi vegetale.

• Puterea calorică a unui combustibil se exprimă prin cantitatea de căldură degajată la arderea unităţii de masă sau de volum a combustibilului. Puterea calorică a combustibililor gazoşi se exprimă în kJ/Nm^3 sau MJ/Nm^3, volumul de 1 m^3 fiind măsurat în condiţii normale de temperatură şi presiune (0°C şi 1 atm) şi notat Nm^3 (normal metru cub).

Puterea calorică a combustibililor lichizi sau solizi se exprimă în kJ/kg sau MJ/kg.

Puterea calorică (Q) se calculează după relaţiile:

$$Q = \frac{1000}{22,4} \cdot \left|\Delta H_{combustie}\right|$$ pentru combustibili gazoşi şi se exprimă în kJ/Nm^3;

$$Q = \frac{1000}{\mu} \cdot |\Delta H_{combustie}|$$ pentru combustibili lichizi sau solizi și se exprimă în kJ/kg.

unde: ΔH combustie este căldura molară de combustie (căldura degajată la arderea unui mol de substanță);

μ este masa molară a substanței care arde.

În tabelul 8.1. sunt prezentate puterile calorice ale unor combustibili.

Tabelul 8.1.

Combustibil	Putere calorică
metan (CH_4)	35,81 MJ/Nm^3
propan (C_3H_8)	91,25 MJ/Nm^3
butan (C_4H_{10})	118,61 MJ/Nm^3
motorină	43,1 MJ/kg
metanol (CH_2OH)	19,94 MJ/kg
etanol (C_2H_5OH)	26,84 MJ/kg

Tabelul 8.2.

Cărbune	Conținutul în C (% de masă)	Putere calorică (MJ/kg)
antracit	90 - 95	37,2 - 39,8
huilă	79 - 90	33,3 - 35,6
lignit	60 - 82	18,8 - 29,3
turbă	50 - 60	16,7 - 24

• Cărbunii de pământ s-au format din plante prin transformări biologice și chimice lente, în condiții anaerobe în cursul epocilor geologice.

Puterea calorică a cărbunilor de pământ crește odată cu creșterea conținutului în carbon, care este mai mare cu cât cărbunele este mai vechi (tabelul 8.2.).

Carburanții

• Energia eliberată prin arderea carburanților este transformată în lucru mecanic de motoarele mijloacelor de transport. Cei mai utilizați carburanți sunt: benzina pentru motoarele cu ardere internă, motorina pentru motoarele diesel, kerosenul pentru motoarele cu reacție ale aviaonelor.

• Cea mai importantă proprietate a carburanților folosiți pentru motoarele cu ardere internă este rezistența la detonație. În funcționarea normală a motorului, arderea carburantului are loc treptat, viteza cu care înaintează flacăra fiind de 15 - 30 m/s. Dacă flacăra se propagă cu viteză mare (2000 - 2500 m/s) se produce autoaprinderea în toată masa de gaze, proces ce se numește ardere cu detonație și care este dăunătoare motorului. Stabilitatea la detonație a carburanților se indică prin numărul octanic sau cifra octanică (C.O.). Cifra octanică arată comportarea unei benzine la aprindere prin comparație cu comportarea unui amestec de n-heptan care are C.O. = 0 și izooctan (2,2,4 - trimetilpentan) care are C.O. = 100.

De exemplu, o benzină cu C.O. = 90 va avea calitățile unui amestec format din 90% izoocton și 10% n-heptan. Cu cât cifra octanică este mai mare cu atât calitatea benzinei este mai bună. Cifra octanică a hidrocarburilor cu același număr de atomi de carbon în moleculă crește în ordinea: alcani < cicloalcani < alchene < izoalcani < arene.

Relații utilizate în termodinamică

• Canitatea de căldură Q necesară unui corp cu masa m și cu căldură specifică c pentru a se încălzi cu Δt grade se calculează după relația: $Q = mc\Delta t$.

• Cantitatea de căldură Q necesară unui corp cu masa m și cu căldura latentă de topire sau de vaporizare λ pentru a se topi sau pentru a se vaporiza, având temperatura de topire sau de vaporizare, se calculează după relația: $Q = \lambda m$.

PROBLEME

8.1. Să se calculeze puterea calorică a etanului exprimată în kJ/Nm³ și în kJ/kg, știind că la arderea a 600 g de etan se degajă 28548 kJ.

8.2. Consumul de gaz metan pentru o locuință într-o lună de toamnă este de 80m³ (c.n.). Cunoscând puterea calorică a metanului Q_{CH_4} = 35816 kg/Nm³ și puterea calorică a butanului $Q_{C_4H_{10}}$ = 118616 kJ/Nm³, să se calculeze volumul (c.n.) și masa de butan care s-ar consuma dacă în loc de metan s-ar utiliza butan.

8.3. Să se calculeze masa de amestec echimolar de propan și butan necesar obținerii a 100 L de apă caldă menajeră, cunoscând: $\rho_{apă}$=1 kg/L, $c_{apă}$=4,184 kJ/kg·grad, $Q_{C_3H_8}$=91250 kJ/Nm³, $Q_{C_4H_{10}}$=118616 kJ/Nm³ și considerând că apa se încălzește de la 15°C la 45°C și că sunt pierderi de căldură de 20%.

8.4. Să se calculeze: volumul (c.n.) de metan, masa de motorină și masa de lignit care ar trebui să se consume pentru a obține 1 m³ de agent termic, știind că apa se încălzește de la 10°C la 90°C și că randamentul de utilizare a căldurii degajate este de 85%. Se cunosc: $\rho_{apă}$=1 g/cm³, $c_{apă}$=4,184 J/g·grad, Q_{metan}= 35,81 MJ/Nm³, $Q_{motorină}$= 43,1 MJ/kg, Q_{lignit}= 20 MJ/kg.

8.5. Pentru a încălzi 10 kg de apă ($c_{apă}$ = 4,184 kJ/kg·grad) cu 50°C se ard 56,29 g de alcan A. Știind că numai 80% din căldura degajată la arderea alcanului este utilizată la încălzirea apei și că la arderea unui mol de alcan se degajă 2044kJ, să se identifice alcanul A.

8.6. La arderea unei probe dintr-un amestec carburant cu C.O. = 90, format din n-heptan și 2,2,4-trimetilpentan s-au consumat 6224,064 L (c.n.) de aer, cu 20% O_2 procente de volum. Să se determine masa amestecului carburant ars.

Teste tip A

8.7. La arderea unui mol de etan se degajă 1427,4 kJ, iar la arderea unui mol de etanol se degajă 1234,8 kJ. Sunt corecte afirmațiile:

A) puterea calorică a etanului este 63723 kJ/Nm³ sau 47580 kJ/kg;

B) puterea calorică a etanolului este 26,843 MJ/kg;

C) puterea calorică a substanțelor combustibile care conțin oxigen este mai mică decât puterea calorică a alcanilor cu același număr de atomi de carbon în moleculă;

D) 1 kg de etan degajă la ardere o cantitate de căldură de circa 1,77 ori mai mare decât 1 kg de etanol;

E) 4,6 g de etanol și 3 g de etan degajă la ardere aceeași cantitate de căldură.

8.8. Despre un carburant cu C.O. = 98, sunt corecte afirmațiile:

A) poate fi format din 10 g de n-heptan și 490 g de 2,2,4-trimetilpentan;

B) se comportă în motorul cu ardere internă ca un amestec format din 2 g de n-heptan și 98g de 2,2,4-trimetilpentan;

C) este un amestec carburant de foarte proastă calitate;

D) poate fi benzină Premium.

Teste tip B

8.9. Hidrocarbura cu puterea calorică 56062,5 kJ/Nm³ care degajă 125580 kJ la arderea a 2,6kg este:

A) CH_4; B) C_2H_2; C) C_4H_{10};
D) C_7H_{16}; E) C_3H_8.

8.10. O probă de propan cu masa de 8,8 kg degajă la ardere o cantitate de căldură egală cu ($Q_{C_3H_8}$=91250 kJ/Nm³):

A) 408,8 j; B) 91,25 kJ; C) 408,8 MJ;

D) 2073,8 kJ; E) 408,8 kJ.

8.11. Proba de huilă cu puterea calorică Q=34 MJ/kg care degajă la ardere aceeași cantitate de căldură ca și 50 m^3 (c.n.) de metan (Q_{CH_4}=35,81 MJ/Nm^3) are masa de:

A) 52,66 g; B) 50 kg; C) 50 t;
D) 52,66 kg; E) 5,26 t.

8.12. Puterea calorică, exprimată în kJ/kg, a unui amestec de propan ($Q_{C_3H_8}$ = 91250 kJ/Nm^3) și butan ($Q_{C_4H_{10}}$ = 118616 kJ/Nm^3) în raport molar C_3H_8:C_4H_{10} = 2:3 este:

A) 46026,7 kJ/kg; B) 460 kJ/kg;
C) 12058 kJ/kg; D) 1825 kJ/kg;
E) 3358 kJ/kg.

8.13. Benzina cu C.O. = 75 poate conține:

A) 75 g de n-heptan în 100 g de benzină;

B) 25 g de 2,2,4-trimetilpentan în 100 g de benzină;

C) un amestec de hidrocarburi care se comportă la aprindere ca un amestec format din 75 g de 2,2,4-trimetilpentan și 25 g de n-heptan;

D) un amestec de hidrocarburi care se comportă la aprindere ca un amestec format din 25 g de 2,2,4-trimetilpentan și 75 g de n-heptan;

E) 150 g de n-heptan în 200 g de benzină.

Teste tip

8.14. Aceeași cantitate de căldură care se degajă la arderea a 3 kmoli de metan (căldura molară de combustie a metanului este de 802,3 kJ/mol) se degajă la arderea a :

1. 70 kg de motorină ($Q_{motorină}$=43,1MJ/kg);
2. 50,58 kg de etan (Q_{etan}=63723kJ/Nm^3);
3. 100 kg de metanol ($Q_{metanol}$=19,94 MJ/kg);
4. 63,34 kg de antracit ($Q_{antracit}$=38 MJ/kg).

8.15. Cantitatea de căldură degajată la arderea a 32,8 L de acetilenă, cu temperatura de 27°C și presiunea de 3 atm, acetilena având puterea calorică de 56062,5 kJ/Nm^3, este suficientă pentru:

1. a încălzi 24 kg de apă cu 50°; ($c_{apă}$ = 4,184 kJ/kg·grad)
2. a încălzi 60 kg de aluminiu cu 100°; (c_{Al} = 0,9 kJ/kg·grad)
3. a topi 15 kg de gheață cu temperatura de 0°C; ($\lambda_{topire\ apă}$ = 334 kJ/kg)
4. a topi 14 kg de aluminiu cu temperatura de 660°C. ($\lambda_{topire\ Al}$ = 397 kJ/kg)

8.16. Puterea calorică a unui combustibil reprezintă:

1. cantitatea de căldură degajată la arderea a 1 kg de combustibil lichid sau solid;
2. cantitatea de căldură necesară unei substanțe pentru a se încălzi cu 100°;
3. cantitatea de căldură degajată la arderea a 1 Nm^3 de combustibil gazos;
4. procentul de căldură recuperată din căldura degajată la arderea unei cantități de combustibil.

8.17. Prin cifra octanică se poate aprecia:

1. compoziția unui carburant;
2. conținutul în carbon al unei benzine;
3. puterea calorică a unui carburant;
4. comportarea unui carburant la aprindere în comparație cu un amestec format din n-heptan și 2,2,4-trimetilpentan.

8.18. La arderea a 100 kg de cărbune se degajă o cantitate de căldură mai mare când:

1. cărbunele este încălzit;
2. conținutul în carbon al cărbunelui este mai mare;
3. cărbunele este mărunțit;
4. cărbunele este antracit.

9 Compuşi halogenaţi

Caracterizare generală

• Compuşii organici care conţin în molecula lor, drept grupă funcţională, unul sau mai mulţi atomi de halogen se numesc compuşi halogenaţi sau derivaţi halogenaţi.

• Formula generală pentru o serie omoloagă de compuşi halogenaţi se stabileşte ţinând seama de natura restului hidrocarbonat, de numărul atomilor de halogen şi de faptul că un atom de hidrogen este înlocuit de un atom de halogen, hidrogenul şi halogenul fiind elemente monovalente.

Exemplu:

- compus monoclorurat provenit de la un alcan (C_nH_{2n+2}): $C_nH_{2n+1}Cl$;
- compus dibromurat provenit de la o alchenă (C_nH_{2n}): $C_nH_{2n-2}Br_2$.

Clasificare

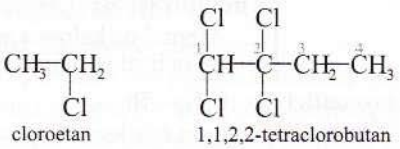
Clasificarea compuşilor halogenaţi este prezentată în schema 9.1.

Denumire

• Regula după care se stabilesc denumirile compuşilor halogenaţi ţine seama de structurile acestora şi cuprinde mai multe subpuncte:

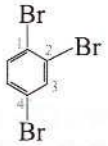
- se stabileşte denumirea hidrocarburii de la care provine teoretic compusul halogenat;
- se adaugă numele halogenului (fluoro, cloro, bromo, iodo) ca prefix la numele hidrocarburii;
- se indică poziţia fiecărui atom de halogen în catenă prin indice de poziţie;
- se indică prin prefix (di-, tri- etc.) numărul atomilor de halogen de acelaşi fel;
- se alege numerotarea catenei pentru care suma indicilor de poziţie este cea mai mică.

Exemple:



cloroetan

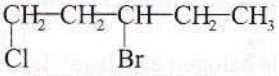
1,1,2,2-tetraclorobutan



1,2,4-tribromobenzen

• Dacă în molecula compusului halogenat se află atomi de halogen diferiţi, numele halogenilor se citează în denumire în ordine alfabetică.

Exemplu:



3-bromo-1-cloropentan

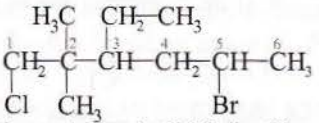
• Când catena de atomi de carbon este aciclică ramificată sau ciclică cu catenă laterală, radicalii alchil şi halogenii sunt citaţi în ordine alfabetică, iar catena de bază este numerotată astfel încât suma indicilor de poziţie să fie cea mai mică.

Schema 9.1.

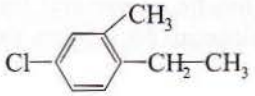
Compuși halogenați R—X

- **după natura halogenului**
  - **fluorurați** Ex: CF_4
  - **clorurați** Ex: CH_3Cl
  - **bromurați** Ex: $CH_3—CH_2—Br$
  - **iodurați** Ex: $C_6H_5—I$
- **după numărul atomilor de halogen din moleculă**
  - **monohalogenați** Ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—CH_2$
    Conțin în moleculă un atom de halogen.
  - **polihalogenați** Ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}$
    Conțin în moleculă mai mulți atomi de halogen.
- **după poziția în catenă a atomilor de halogen**
  - **geminali** Ex: $CH_2=CH—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—Cl$
    Atomii de halogen sunt legați de același atom de carbon.
  - **vicinali** Ex: $\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}}$
    Atomii de halogen sunt legați de atomi de carbon vecini.
  - **izolați** Ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—CH_2—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH_2}}$
    Atomii de halogen sunt legați de atomi de carbon mai depărtați.
- **după natura radicalului hidrocarbonat**
  - **alifatici**
    - **saturați** Ex: $CH_3—\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}—CH_3$
      Atomul de halogen este legat de un radical saturat.
    - **nesaturați** Ex: $CH_2=CH—Cl$
      Atomul de halogen este legat de un radical nesaturat.
  - **aromatici** Ex: $C_6H_5—Br$
    Atomul de halogen este legat de un radical aromatic.
- **după reactivitatea halogenului în reacția de substituție**
  - **cu reactivitate normală** Ex: $CH_3—CH_2—Cl$
    Atomul de halogen este legat de un atom de C sp^3.
  - **cu reactivitate scăzută** Ex: $CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}$, $C_6H_5—Cl$
    Atomul de halogen este legat de un atom de C sp^2 dintr-o legătură dublă sau dintr-un nucleu aromatic..
  - **cu reactivitate mărită** Ex: $CH_2=CH—CH_2—Cl$, $C_6H_5—CH_2—Cl$, $(CH_3)_3C—Cl$
    Atomul de halogen este legat de un atom de C sp^3 din poziția alilică, benzilică sau terțiar.

Exemple:



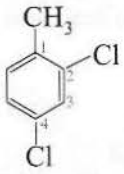
5-bromo-1-cloro-3-etil-2,2-dimetilhexan



4-cloro-1-etil-2-metilbenzen

• Compușii halogenați aromatici cu catenă de alchilbenzen, pot fi denumiți ca halogeno-alchilbenzeni, grupa alchil primind numărul 1.

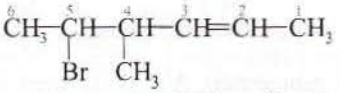
Exemplu:



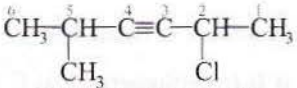
2,4-diclorotoluen

• În cazul compușilor halogenați cu catenă nesaturată, legătura multiplă are prioritate față de halogen la numerotarea catenei, primind numărul cel mai mic.

Exemple:



5-brumo-4-metil-2-hexenă

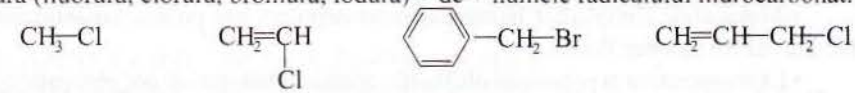


2-cloro-5-metil-3-hexină

• Pentru compușii halogenați cu structură simplă, denumirea uzuală se formează conform regulii:

halogenură (fluorură, clorură, bromură, iodură) + de + numele radicalului hidrocarbonat.

Exemple:



clorură de metil — clorură de vinil — bromură de benzil — clorură de alil

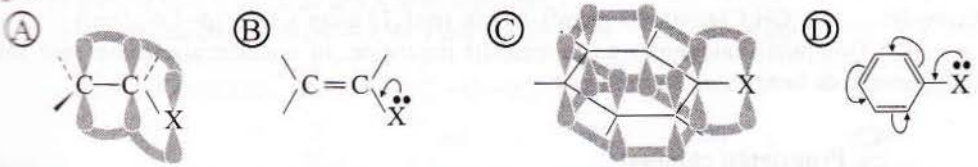
Structură

• Legăturile C—X (X=F, Cl, Br, I) sunt legături covalente polare, electronii puși în comun fiind deplasați spre atomul de halogen ($C^{\delta+}$—$X^{\delta-}$).

• În ordinea F, Cl, Br, I:

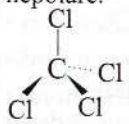
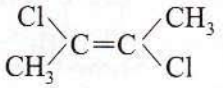
- scade electronegativitatea halogenilor;
- crește lungimea legăturii C—X;
- scade tăria legăturii C—X;
- crește reactivitatea compușilor halogenați (R—X).

• În molecula compușilor halogenați vinilici (R—CH=CH—X) și arilici (Ar—X), se află câte un orbital π extins, la obținerea căruia participă și un orbital p dielectronic al atomului de halogen.



Perechea de electroni p este delocalizată în acest orbital π extins și astfel legătura C—X are caracter parțial de legătura dublă. De aceea, compușii halogenați nesaturați și aromatici sunt mai puțin reactivi față de unii reactanți (vezi capitolul 20).

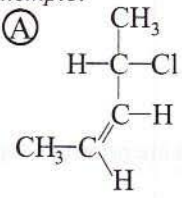
• În funcție de numărul legăturilor C—X și de orientarea lor în spațiu, moleculele compușilor halogenați pot fi polare sau nepolare.

Exemple: $CH_3—Cl$ ($\mu = 1,86D$)  ($\mu = 0$)  ($\mu = 0$)

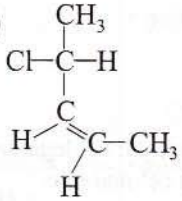
Izomerie

Compușii halogenați au structuri foarte diferite și în funcție de acestea pot prezenta diferite tipuri de izomerie.

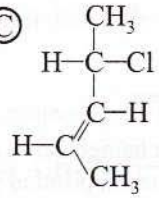
Exemple:

Ⓐ 

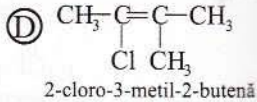
(S),cis-4-cloro-2-pentenă

Ⓑ 

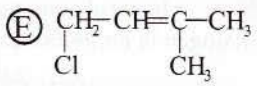
(R),cis-4-cloro-2-pentenă

Ⓒ 

(S),trans-4-cloro-2-pentenă

Ⓓ 

2-cloro-3-metil-2-butenă

Ⓔ 

1-cloro-3-metil-2-butenă

A și B (enantiomeri), A și C (izomeri geometrici), A și D (izomeri de catenă), D și E (izomeri de poziție).

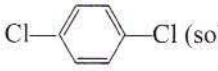
Proprietăți fizice

• Moleculele compușilor halogenați sunt nepolare sau polare, iar între ele se exercită interacțiuni de tip van der Waals.

• La temperatura și presiunea obișnuită, compușii halogenați pot prezenta toate stările de agregare.

Exemple: $CH_3—CH_2—Cl$ (gaz, p.f. = +12,3°C)

$C_6H_5—Br$ (lichid, p.t. = -30,6°C, p.f. = +155,6°C)

 (solid, p.t. = +54°C)

• Unii compuși halogenați (CH_3F, C_2H_5F, CH_3Cl) sunt solubili în apă. Între moleculele de R—F și moleculele de apă se stabilesc legături de hidrogen (R—F: ... H—OH)).

Compușii halogenați superiori (peste C_3) și compușii polihalogenați sunt insolubili în apă, dar sunt solubili în solvenți organici (hidrocarburi, alcooli, esteri).

• Densitatea compușilor halogenați este mai mare decât a hidrocarburilor corespunzătoare. Compușii halogenați bromurați, iodurați și polihalogenați au densități mai mari decât apa.

Exemple: CH_3Cl (ρ=0,903 g/cm³), CH_3Br (ρ=1,73 g/cm³), CCl_4 (ρ=1,6 g/cm³)

• Compușii halogenați au proprietăți narcotice. În concentrație mare sunt toxici. Halogenurile de benzil sunt lacrimogene.

Proprietăți chimice

1. Reacții de substituție a halogenului

$R—X + Y—Z \rightarrow R—Z + X—Y$

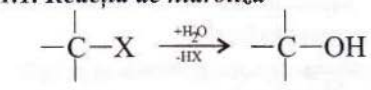
unde: X = Cl, Br, I și R = alchil, alil, benzil

Reactanții de tip anion (CN^-, $R—O^-$, $Ar—O^-$, $R—C\equiv C^-$ etc.) sau de tip moleculă neutră

posedând la unul dintre atomi o pereche de electroni neparticipanţi la legătură (NH_3, R—NH_2, H_2O etc.) pot substitui sub formă de anion (X^-) atomul de halogen din compuşii halogenaţi cu reactivitate normală sau mărită (vezi pag. 323 - 325).

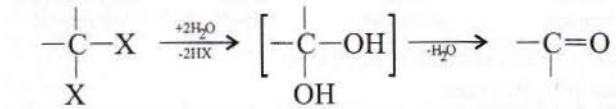
Compuşii halogenaţi cu reactivitate scăzută nu dau reacţii de substituţie a halogenului decât rareori şi în condiţii speciale.

1.1. Reacţia de hidroliză

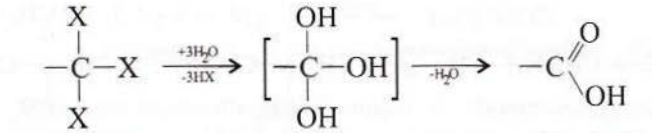


compus monohalogenat — alcool

Condiţii:
- soluţii apoase de hidroxizi alcalini (NaOH).

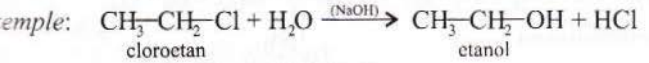


compus dihalogenat geminal — compus carbonilic

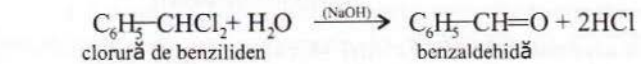


compus trihalogenat geminal — acid carboxilic

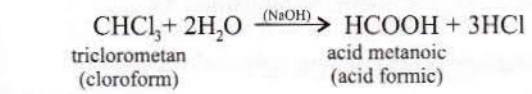
Exemple:



cloroetan — etanol



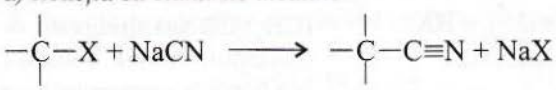
clorură de benziliden — benzaldehidă



triclorometan (cloroform) — acid metanoic (acid formic)

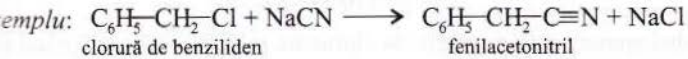
1.2. Reacţia cu compuşii ionici ce conţin ioni ai metalelor alcaline

a) Reacţia cu cianurile alcaline



nitril

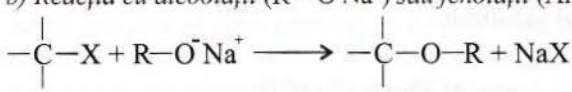
Exemplu:



clorură de benziliden — fenilacetonitril

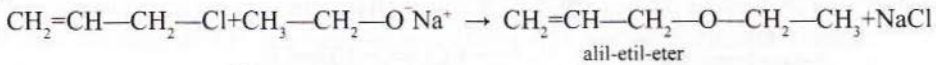
Obs. În această reacţie se formează o nouă legătură C—C.

b) Reacţia cu alcoolaţii (R—O$^-$Na$^+$) *sau fenolaţii* (Ar—O$^-$Na$^+$) *alcalini*

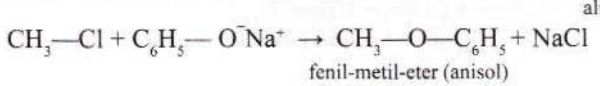


eter

Exemple:



alil-etil-eter

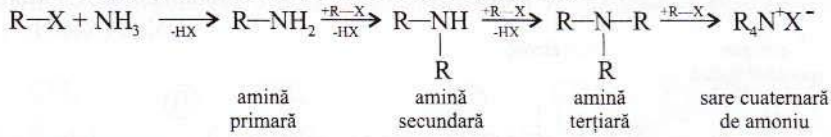


fenil-metil-eter (anisol)

c) Reacția cu acetilurile alcaline

Exemplu: $C_6H_5-CH_2-Cl + CH_3-C\equiv C^-Na^+ \longrightarrow C_6H_5-CH_2-C\equiv C-CH_3 + NaCl$
clorură de benzil — 1-fenil-2-butină

1.3. Reacția cu amoniacul și aminele (vezi pag. 168)

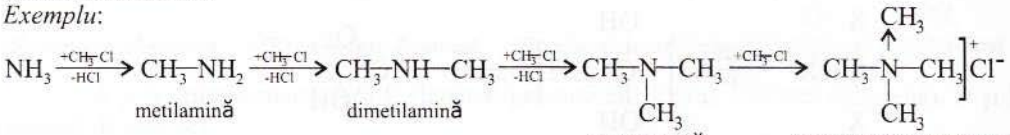


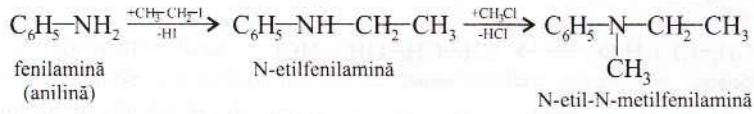
unde: R = alchil primar ($R-CH_2-$) sau secundar (R_2CH-)

Condiții: prezența unei baze sau NH_3 în exces.

• Reacția reprezintă un proces de alchilare a amoniacului și a aminelor și o metodă de obținere a aminelor.

Exemplu:





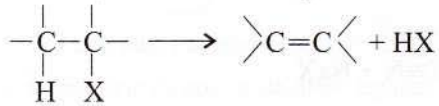
2. Reacția de alchilare a arenelor (reacția Friedel - Crafts)

$Ar-H + R-X \rightarrow Ar-R + HX$ *Condiții*: catalizatori ($AlCl_3$).

unde: X = Cl, Br

Exemplu: $C_6H_6 + CH_3-CH_2-Cl \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5-CH_2-CH_3 + HCl$
benzen — cloroetan — etilbenzen

3. Reacția de dehidrohalogenare

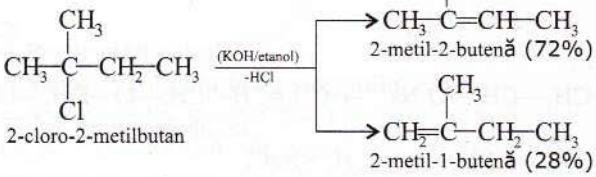


Condiții: baze tari (NaOH, KOH, C_2H_5ONa, $(CH_3)_3CONa$) dizolvate în alcooli (metanol, etanol, etandiol, alcool terț-butilic); temperaturi ușor ridicate (70°-100°C).

unde: X = Cl, Br, I

• Reacția de dehidrohalogenare este o reacție de eliminare și decurge, atunci când este cazul, conform regulii lui Zaițev (vezi pag. 333 - 337).

În reacția de eliminare, halogenul preia hidrogenul de la atomul de carbon vecin cel mai sărac în hidrogen sau cel mai substituit.

Exemplu: 

• O metodă de obținere a alchinelor din alchene se bazează pe dehidrohalogenarea în două etape a 1,2-dihalogenoalcanilor. În a doua etapă se utilizează baze tari (ex. H_2N^-) și temperaturi mai ridicate.

Exemplu:

$$\underset{\text{propenă}}{CH_3-CH=CH_2} \xrightarrow{+Br_2(CCl_4)} \underset{\text{1,2-dibromopropan}}{CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}} \xrightarrow[-HBr]{(KOH,\ t<100^\circ C)} \underset{\text{1-bromopropenă}}{CH_3-CH=\underset{Br}{CH}} \xrightarrow[-HBr]{(NaNH_2)} \underset{\text{propină}}{CH_3-C\equiv CH}$$

• Structura compușilor organici rezultați din reacțiile de substituție și de dehidrohalogenare ale compușilor halogenați depind de mulți factori (vezi capitolul 20).

4. Reacția cu magneziu

$R-X + Mg \rightarrow R-MgX$ *Condiții*: solvent eter anhidru.

unde: X = Cl, Br, I

• Toți compușii halogenați, indiferent de reactivitatea lor în reacția de substituție, pot reacționa cu magneziu. Legătura C—Mg este puternic polarizată ($C^{\delta-}—Mg^{\delta+}$).

Exemplu:

$$\underset{\text{clorobenzen}}{C_6H_5-Cl} + Mg \xrightarrow{(\text{eter anhidru})} \underset{\text{clorură de fenil-magneziu}}{C_6H_5-MgCl}$$

• Compușii organo-magnezieni, numiți și compuși Grignard, sunt intermediari în multe sinteze organice (vezi pag. 145, 211). Prin hidroliză dau hidrocarburi.

Exemplu: $C_6H_5-MgCl + H_2O \longrightarrow C_6H_6 + MgClOH$

Metode de obținere

1. Compușii halogenați se obțin ușor din toate clasele de hidrocarburi, prin reacții de substituție și de adiție (vezi pag. 35, 51, 67, 68, 80, 81, 102).

2. Reacția alcoolilor cu hidracizii (HCl, HBr, HI) (vezi pag. 300)

$R-OH + HX \rightarrow R-X + H_2O$

3. Reacția alcoolilor primari și secundari cu PBr_3 (tribromură de fosfor) sau $SOCl_2$ (clorură de tionil).

$3R-OH + PBr_3 \rightarrow 3R-Br + H_3PO_3$

$R-OH + SOCl_2 \rightarrow R-Cl + SO_2 + HCl$

4. Reacția compușilor carbonilici cu PCl_5 (pentaclorură de fosfor).

$$\underset{R(H)}{\overset{R}{\diagdown}}\!\!>C=O + PCl_5 \longrightarrow \underset{R(H)}{\overset{R}{\diagdown}}\!\!>C\!\!<\!\!\underset{Cl}{\overset{Cl}{\diagup}} + POCl_3$$

Utilizări

Compușii halogenați sunt intermediari importanți în multe sinteze organice. Ei participă la multe reacții din care se obțin compuși cu diferite funcțiuni: alcooli, aldehide, cetone, acizi, eteri, nitrili, amine, esteri, alchene, alchine, alchilbenzeni etc.

• Unii compuși halogenați se utilizează ca: agenți frigorifici (CH_3Cl, CF_2Cl_2), solvenți ($CHCl_3$, CCl_4), monomeri ($CH_2=CH—Cl$, $CF_2=CF_2$), insecticide ($C_6H_6Cl_6$) etc.

• În ultimul timp s-a constatat că freonul (CF_2Cl_2) este una din substanțele care distrug stratul de ozon din atmosferă și de aceea s-a limitat fabricarea și utilizarea acestui compus.

9.1. Să se determine formula moleculară a următorilor compuşi halogenaţi:

a) compusul monobromurat cu NE=0 care conţine 73,39% Br;

b) compusul obţinut prin adiţia acidului clorhidric la o alchenă şi care are raportul de masă C:H:Cl = 5,142:1:5,071;

c) compusul monoclorurat cu NE=1 cu masa molară μ=90,5 g/mol;

d) compusul cu formula procentuală: 15,46%C, 2,06%H, 82,47%Br, obţinut prin tratarea unei alchine cu o soluţie de brom în exces;

e) compusul diclorurat obţinut dintr-o hidrocarbură aromatică mononucleară cu catenă laterală saturată printr-o reacţie de substituţie şi a cărui moleculă este formată din 15 atomi.

9.2. Se consideră următoarele reacţii de adiţie: $A + HCl \rightarrow A'$

$B + HCl \rightarrow B'$

unde A şi B sunt arene mononucleare cu NE=5 şi o catenă laterală nesaturată.

Compusul A' are molecula formată din 18 atomi. Arena B are raportul de masă C:H = 10,8:1 şi conţine în moleculă doi atomi de carbon cuaternari.

a) Să se identifice compuşii organici A, B, A', B' şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Să se aprecizeze activitatea optică a produsului fiecărei reacţii.

9.3. Se consideră schema de reacţii:

$$A \xrightarrow{+Br_2(CCl_4)} B \xrightarrow{+H_2(Ni)} C$$

$$A \xrightarrow{+HCl} D \xrightarrow{+H_2(Ni)} E$$

unde A este 2-butina.

a) Să se identifice compuşii organici A, B, C, D, E şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Să se scrie formulele structurale ale stereoizomerilor care au formulele plane corespunzătoare compuşilor B, C, D, E şi să se precizeze în fiecare caz tipul de izomerie.

9.4. a) Să se scrie, după caz, formulele plane sau formulele structurale ale izomerilor cu formula moleculară C_4H_7Cl şi să se precizeze tipul de izomeri.

b) Să se precizeze numărul izomerilor care nu pot reacţiona cu NaCN şi numărul izomerilor care au reactivitate mărită în reacţiile de substituţie.

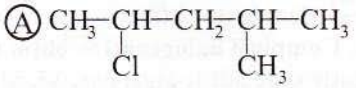
9.5. Se consideră compuşii diclorurați cu catenă aciclică saturată care au masa moleculară M=141.

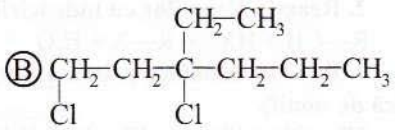
a) Să se determine formula moleculară a acestor compuşi.

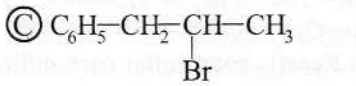
b) Să se identifice compuşii cu această formulă moleculară care formează prin hidroliză aldehide şi să se precizeze denumirile lor.

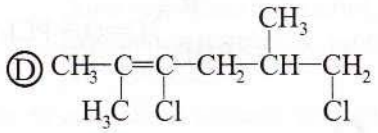
c) Să se identifice compuşii cu această formulă moleculară care formează prin hidroliză cetone şi să se precizeze denumirile lor.

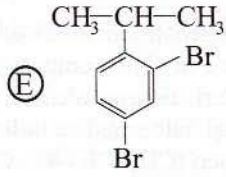
9.6. Să se denumească următorii compuşi halogenaţi:

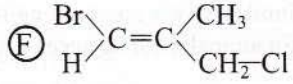
Ⓐ 

Ⓑ 

Ⓒ 

Ⓓ 

Ⓔ 

Ⓕ 

9.7. Să se scrie ecuaţiile următoarelor reacţii chimice teoretic posibile:

a) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-Cl + H_2O \xrightarrow{(NaOH)}$

b) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(NaOH/etanol)}$

c) $CH_3-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}}}-C_6H_5 + H_2O \xrightarrow{(NaOH)}$

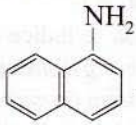
d) $Cl_2CH-C_6H_4-CCl_3 + H_2O \xrightarrow{(NaOH)}$

e) $CH_2=CH-CH_2-Cl + NaCN \longrightarrow$

f) $Br-C_6H_4-CH_2-Cl + CH_3-O^-Na^+ \longrightarrow$

g) $CH_3-CH_2-Br + CH_3-C\equiv C^-Na^+ \longrightarrow$

h) $Cl-C_6H_4-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-Cl + C_6H_6 \xrightarrow{(AlCl_3)}$

i) $CH_3-CH_2-Cl +$  $\longrightarrow$

j) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-CH_3 + CH_3I \longrightarrow$

k) $CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} + Mg \longrightarrow$

9.8. Să se identifice intermediarii, reactanţii şi condiţiile de reacţie pentru sintezele teoretic posibile din schema 9.1.

9.9. Un derivat clorurat saturat cu trei atomi de carbon în moleculă prezintă un conţinut în clor de 62,83%.

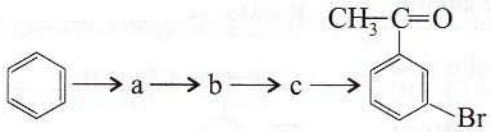
a) Să se determine formula moleculară a derivatului clorurat.

b) Să se indice structurile izomerilor posibili (fără stereoizomeri) şi denumirile lor.

Schema 9.1.

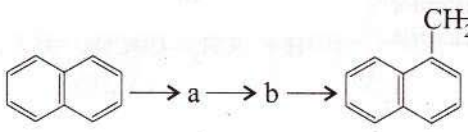
a) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv CH \longrightarrow a \longrightarrow b \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$

b) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH_2}} \longrightarrow a \longrightarrow b \longrightarrow c \longrightarrow d \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

c)  $\longrightarrow a \longrightarrow b \longrightarrow c \longrightarrow$

d) $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_3 \longrightarrow a \longrightarrow b \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-NH_2$

e) $CH_3-C\equiv C-CH_3 \longrightarrow a \longrightarrow b \longrightarrow N\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-C\equiv N$

f) 

c) Să se indice câte o metodă de obținere pentru fiecare izomer pornind de la o hidrocarbură cu trei atomi de carbon în moleculă.

d) Să se indentifice următorii izomeri:

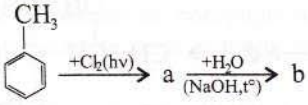
- izomerul A care formează prin hidroliză o aldehidă;
- izomerul B care formează prin hidroliză o cetonă;
- izomerul C care formează prin hidroliză un diol cu ambele grupe hidroxil de tip alcool primar.

e) Să se identifice un izomer care dă prin dehidrohalogenare propina.

9.10. Se consideră schema de reacții 9.2. unde a, b, c, ..., q sunt substanțe organice. Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

9.11. Izomerii A, B, C, D, E, F, G, H cu formula moleculară $C_5H_6Cl_2$, inițiază transformările teoretic posibile în condiții de reacție corespunzătoare din schema 9.3. Să se identifice izomerii A, B, C, D, E, F, G, H și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

9.12. Se consideră șirul de transformări:



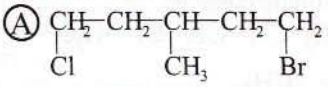
unde a este un compus organic ce conține 54,475% Cl.

a) Să se identifice substanțele a și b și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

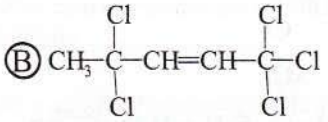
b) Să se calculeze volumul de Cl_2, măsurat la 17°C și 5,8 atm, consumat pentru a obține 391kg de compus a, cu un randament de 80%.

9.13. Să se identifice substanțele organice a și b și să se indice reactanții și condițiile de reacție pentru transformarea din schema 9.4.

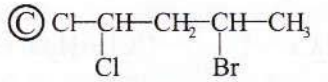
9.14. Să se precizeze denumirile următorilor compuși halogenați și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate:

Ⓐ 

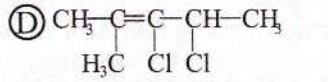
A + ...NaCN → .....

Ⓑ 

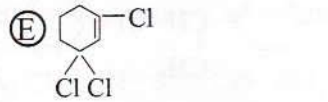
B + ...H_2O $\xrightarrow{(NaOH)}$ .....

Ⓒ 

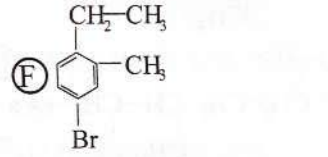
C + ...H_2O $\xrightarrow{(NaOH)}$ .....

Ⓓ 

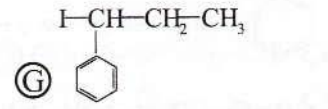
D + ...NaCN → .....

Ⓔ 

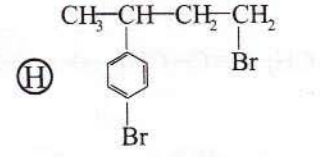
E + ...H_2O $\xrightarrow{(NaOH)}$ .....

Ⓕ 

F + Mg → .....

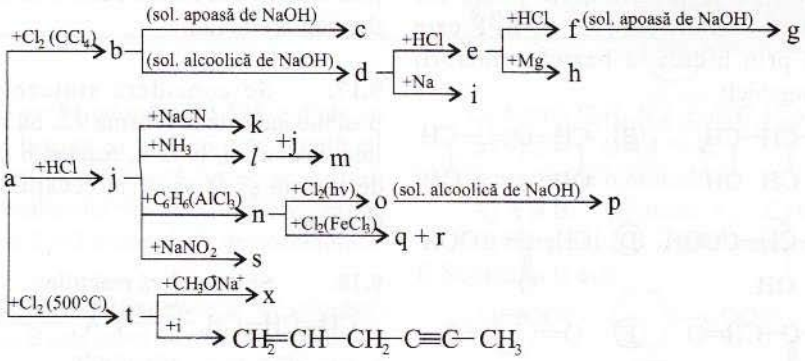
Ⓖ 

G $\xrightarrow{\text{(sol. alcoolică de NaOH, t°C)}}$ .....

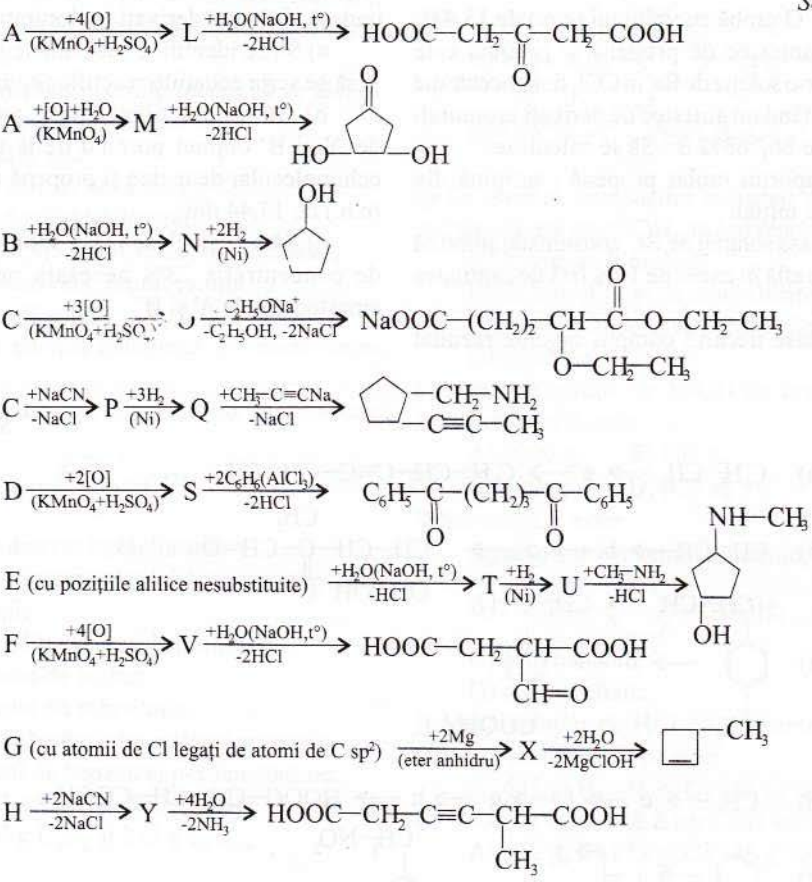
Ⓗ 

H + ...CH_3—C≡CNa → .....

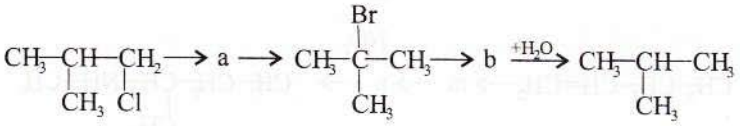
Schema 9.2.



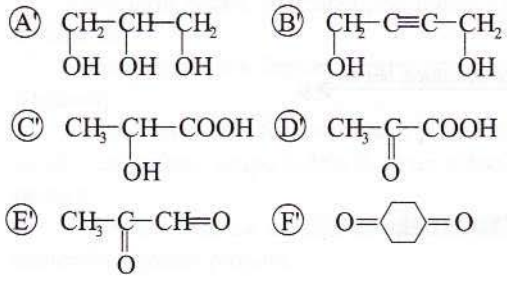
Schema 9.3.



Schema 9.4.



9.15. Să se scrie formulele plane ale compușilor clorurați A, B, C, D, E, F care formează prin hidroliză bazică următorii compuși organici:



9.16. O probă cu volumul (c.n.) de 13,44L dintr-un amestec de propenă și propină este reținut într-o soluție de Br_2 în CCl_4 de concentrație 2%, rezultând un amestec de derivați bromurați ce conține 86,768% Br. Să se calculeze:

a) raportul molar propenă : propină din amestecul inițial;

b) masa soluției de Br_2 consumată, știind că bromul se află în exces de 10% față de cantitatea necesară;

c) masa fiecărui compus organic rezultat prin hidroliza în mediu bazic a amestecului de derivați bromurați.

9.17. Se consideră sintezele teoretic posibile indicate în schema 9.5. Să se identifice intermediarii a, b, ... n, reactanții și condițiile de reacție și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

9.18. Se consideră reacțiile:

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{+Cl_2(t°C)} A \xrightarrow{+H_2O\ (NaOH)} A'$$

$$CH_4 \xrightarrow{+Cl_2(hv)} B \xrightarrow{+H_2O\ (NaOH)} B'$$

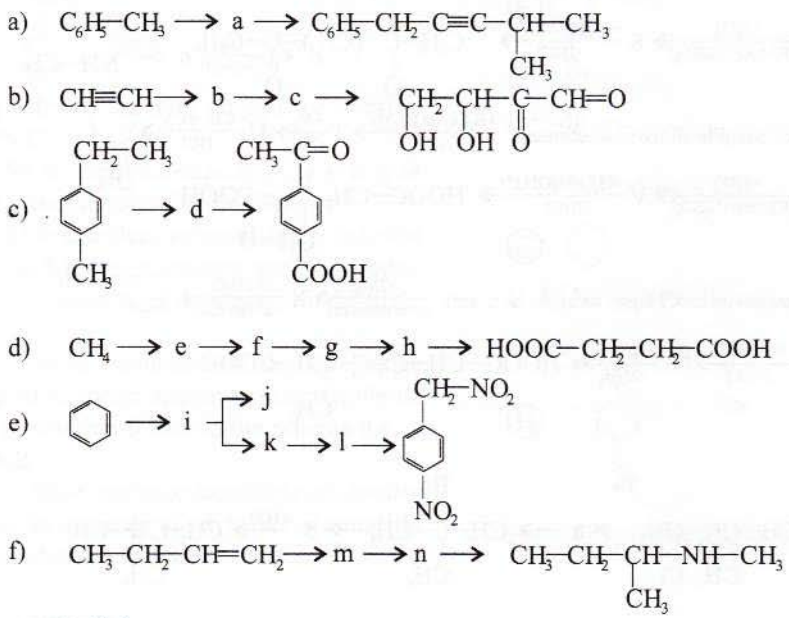
unde A și B sunt derivați triclorurați.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze masa amestecului de A' și B' obținut pornind de la un amestec echimolecular de metan și propenă cu volumul (c.n.) de 13,44 dm^3.

c) Să se calculeze masa soluției de KOH de concentrație 28% necesară neutralizării amestecului de A' și B'.

Schema 9.5.



B Teste tip

9.20. Formula moleculară a derivatului monoclorurat cu NE=4 ce conține 25,267% Cl este:

A) C_6H_5Cl; B) C_7H_7Cl;
C) C_8H_9Cl; D) $C_{10}H_7Cl$;
E) $C_6H_{11}Cl$.

9.21. Numărul de derivați cloruraţi izomeri cu nucleu aromatic (fără izomeri optici) cu formula moleculară C_8H_9Cl este:

A) 14; B) 5; C) 15;
D) 9; E) 10.

9.22. Numărul de derivați cloruraţi izomeri cu nucleu aromatic (fără izomeri optici) cu formula moleculară C_8H_9Cl care au reactivitatea mărită este:

A) 1; B) 4; C) 5;
D) 9; E) 0.

9.23. Numărul de derivați cloruraţi izomeri cu nucleu aromatic (fără izomeri optici) cu formula moleculară C_8H_9Cl care hidrolizează la tratarea cu o soluție apoasă de NaOH, este:

A) 4; B) 2; C) 9;
D) 5; E) 0.

9.24. Numărul de derivați cloruraţi izomeri cu nucleu aromatic cu formula moleculară C_8H_9Cl care reacționează cu Mg şi nu reacționează cu NaCN, este:

A) 0; B) 2; C) 9;
D) 5; E) 14.

9.25. Prin clorurarea propenei cu clor la 500°C masa ei creşte cu 82,143%. Derivatul clorurat obținut formează prin hidroliză:

A) CH_2=CH—CH=O;
B) CH_2=CH—COOH;
C) CH_2=CH—CH_2—OH;
D) CH_3—CH_2—CH_2—OH;
E) nu hidrolizează.

9.26. Numărul de izomeri cu formula moleculară C_3H_5Cl este:

A) 5; B) 3; C) 4;
D) 6; E) 1.

9.27. Numărul de izomeri geometrici cu formula moleculară C_3H_5Cl este:

A) 4; B) 2; C) 1;
D) 0; E) 5.

9.28. Denumirile izomerilor cu formula moleculară C_3H_5Cl şi catenă aciclică care reacționează cu NaCN sunt:

A) cis-1-color-1-propenă, trans-1-cloro-1-propenă;
B) 2-cloro-2-propenă; 1-cloro-1-propenă;
C) 1-cloro-1-propenă, clorociclopropan;
D) 2-cloropropenă, clorociclopropan;
E) 3-cloropropenă.

9.29. Prin clorurarea propenei cu clor gazos la 500°C se obține un amestec format din 3-cloropropenă, 3,3-dicloropropenă, 1,2-dicloropropan şi propenă, în raport molar 16:2:1:1. Randamentul de obținere a clorurii de alil este:

A) 90%; B) 10%; C) 20%;
D) 80%; E) 100%.

9.30. Prin clorurarea toluenului cu clor gazos la lumină se obține un amestec format din clorofenilmetan, diclorofenilmetan şi triclorofenilmetan în raport de masă 177,1:64,4:39,1. Procentul de toluen transformat în clorură de benzil este:

A) 70%; B) 20%; C) 10%;
D) 90%; E) 30%.

9.31. Prin clorurarea fotochimică a unei probe de metan se obțin 1158 g amestec de clorometan, diclorometan şi triclorometan, în raport molar1:2:3. Amestecul este apoi tratat

cu soluție apoasă de NaOH. Masa de compus organic rezultat din hidroliză care poate reacționa cu excesul de NaOH este:

A) 64 g; B) 27,6 g; C) 120 g;
D) 717 g; E) 276 g.

9.32. Se consideră sintezele:

1. $CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{+Cl_2(500°C)} ..... \xrightarrow{+H_2(Ni)} .....$
2. $CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow{+H_2(Ni)} ..... \xrightarrow{+Cl_2(500°C)} .....$
3. $CH\equiv C-CH_3 \xrightarrow{+HCl} ..... \xrightarrow{+H_2(Ni)} .....$

Varianta optimă pentru sinteza 1-cloropropanului este:

A) 1 și 2; B) 3; C) 2 și 3;
D) 1; E) toate.

9.33. Se supun analizei 3,175g de compus organic A. După mineralizare cu sodiu și tratare cu $AgNO_3$ se obțin 7,175g precipitat alb (vezi capitolul 19). Știind că A are μ=127 g/mol, NE=0 și molecula formată din atomi de carbon, hidrogen și halogen, formula moleculară a compusului A și numărul de izomeri posibili (fără stereoizomeri) sunt:

A) $C_3H_6Cl_2$, 6 izomeri;
B) $C_4H_{10}Cl_2$, 9 izomeri;
C) C_4H_{10}, 6 izomeri;
D) $C_4H_8Cl_2$, 9 izomeri;
E) $C_3H_6Cl_2$, 6 izomeri.

9.34. Un derivat dihalogenat cu catenă aciclică și NE=1 conține 74,276% Cl și Br. Formula moleculară a derivatului și numărul de perechi de izomeri geometrici sunt:

A) C_3H_4BrCl, 5 perechi de izomeri;
B) C_3H_6BrCl, 3 perechi de izomeri;
C) C_4H_8BrCl, 10 perechi de izomeri;
D) C_3H_6BrCl, 6 perechi de izomeri;
E) C_3H_4BrCl, 10 perechi de izomeri.

9.35. 5,5-dicloro-2-hexanona formează prin hidroliză un compus X. Hidrocarbura care formează la oxidare energică compusul X ca unic produs, este:

A) 1,3-dimetilciclobutan;
B) 1,2-dimetilciclobutenă;
C) 2,3-dimetilciclobutenă;
D) ciclobutenă;
E) 1,3-dimetilciclopropenă.

9.36. La clorurarea fotochimică a toluenului, în vederea obținerii clorurii de benzil, se obține un amestec format din: clorură de benzil, clorură de benziliden, feniltriclorometan și toluen netransformat în raport molar 4:2:1:1. La neutralizarea HCl rezultat din reacție s-au folosit 550 kg de soluție de NaOH de concentrație 40%. Cantitatea de toluen luată în lucru, conversia utilă și conversia totală sunt:

A) 322 kg, $c_u = 87,5\%$, $c_t = 90\%$;
B) 276 kg, $c_u = 30\%$, $c_t = 63,3\%$;
C) 368 kg, $c_u = 50\%$, $c_t = 87,5\%$;
D) 400 kg, $c_u = 50\%$, $c_t = 87,5\%$;
E) 460 kg, $c_u = 43,3\%$, $c_t = 50\%$.

9.37. La obținerea clorurii de vinil prin adiția HCl la acetilenă se lucrează cu un raport molar C_2H_2 : HCl = 1:1,2. Considerând că randamentul reacției este de 80%, calculați masa de soluție de KOH 40% care neutralizează acidul clorhidric rămas în exces la obținerea a 500 kg de clorură de vinil.

A) 560 kg; B) 28 kg;
C) 280 kg; D) 500 kg; E) 560 kg.

Teste tip

9.38. Despre un derivat clorurat A cu formula brută $(CHCl)_n$ se știe că masa atomilor de clor este cu 67,5 mai mare decât suma maselor atomilor de carbon și hidrogen. Referitor la derivatul clorurat A sunt corecte afirmațiile:

1. are formula moleculară $C_3H_3Cl_3$;
2. are formula moleculară $C_6H_6Cl_6$;
3. are NE = 1;
4. are numai catenă ciclică.

9.39. Referitor la derivații cloruraţi cu formula moleculară $C_3H_3Cl_3$ și catenă aciclică sunt corecte afirmațiile:

1. sunt 8 izomeri;

2. sunt 2 perechi de izomeri geometrici;

3. un izomer nu dă reacție de hidroliză;

4. 3 izomeri formează prin hidroliză compuși ce conțin grupa carbonil (>C=O).

9.40. Derivații clorurați cu formula moleculară $C_3H_3Cl_3$ care formează prin hidroliză compuși ce conțin grupa OH și care au catenă aciclică sunt:

1. 1,1,2-tricloropropenă;
2. 1,2,3-tricloropropenă;
3. 2,3,3-tricloropropenă;
4. 1,1,3-tricloropropenă.

9.41. Referitor la derivații clorurați cu formula moleculară $C_3H_3Cl_3$ care conțin în moleculă câte un atom de carbon primar, secundar și terțiar și cel puțin un atom de clor cu reactivitate mărită, sunt corecte afirmațiile:

1. sunt 7 izomeri;

2. conține fiecare un singur atom de clor cu reactivitate mărită;

3. un izomer formează prin hidroliză un acid nesaturat;

4. toți conțin câte doi atomi de clor cu reactivitate scăzută.

9.42. Referitor la derivații bromurați cu formula moleculară C_7H_7Br ce conțin un nucleu aromatic sunt corecte informațiile:

1. sunt 4 izomeri;

2. un izomer este foarte reactiv în reacția de hidroliză;

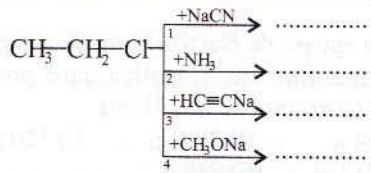
3. toți izomerii formează toluen în reacția cu Mg urmată de hidroliză;

4. trei izomeri se obțin ca produși majoritari în reacția de bromurare, în prezență de $FeBr_3$, a toluenului.

9.43. 2-Metil-2-butena se obține prin dehidrohalogenare din:

1. 2,2-dicloro-3-metilbutan;
2. 2-cloro-2-metilbutan;
3. 1,2-dicloro-3-metilbutan;
4. 2-cloro-3-metilbutan.

9.44. Se consideră schema de reacție:



Sunt corecte afirmațiile:

1. aceste patru reacții nu sunt reacții de substituție;

2. niciunul dintre compușii organici rezultați din aceste reacții nu dă reacție de hidroliză;

3. în toate reacțiile se formează noi legături C— nemetal;

4. în reacțiile 1 și 3 se formează noi legături C—C.

9.45. Diclorometanul este utilizat ca solvent la extragerea cafeinei din boabele de cafea. Referitor la acest compus sunt corecte afirmațiile.

1. se numește și clorură de metilen;

2. formează prin hidroliză aldehidă formică;

3. reacționează cu benzenul, în prezență de $AlCl_3$, formând o hidrocarbură aromatică cu NE=8;

4. este numit și kelen și utilizat în medicină ca narcotic.

9.46. Referitor la derivații bromurați ce conțin 80% brom și se obțin din propină prin adiție de brom, sunt corecte afirmațiile:

1. formează o pereche de izomeri geometrici;

2. conțin atomi de brom cu reactivitate scăzută;

3. sunt izomeri cu 1,1-dibromociclopropanul;

4. în reacție cu Mg, urmată de hidroliză formează propena.

9.47. Referitor la derivații iodurați sunt corecte afirmațiile:

1. nu se obțin direct din hidrocarburi prin reacții de substituție;

2. conțin cea mai puternică legătură C-halogen;

3. sunt cei mai reactivi derivați halogenați;

4. conțin cea mai scurtă legătură C-halogen.

Alcooli şi fenoli 10

Alcooli

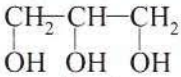
Caracterizare generală

• Alcoolii sunt compuşi organici care au în molecula lor grupa hidroxil (—OH) legată de un atom de carbon hibridizat sp^3 (atom de carbon saturat).

Exemple: $CH_3—CH_2—OH$ (alcool etilic) $CH_2=CH—CH_2—OH$ (alcool alilic) $C_6H_5—CH_2—OH$ (alcool benzilic)

• Poliolii conţin în molecula lor mai multe grupe hidroxil legate de atomi de carbon hibridizaţi sp^3, câte una la fiecare atom de carbon.

Exemplu:



glicerol

• La stabilirea formulei generale a unei serii omologate de alcooli se ţine seama de natura restului hidrocarbonat, de numărul grupelor hidroxil şi de faptul că introducerea unui atom de oxigen în molecula unei hidrocarburi nu modifică numărul atomilor de hidrogen (C—H, C—O—H).

Exemplu: $C_nH_{2n+2}O$ (alcooli monohidroxilici saturaţi cu catenă aciclică).

Clasificare

Alcooli R—C(—OH)—

- **după natura atomului de carbon de care se leagă grupa hidroxil (—OH)**
  - **alcooli primari:** $R—CH_2—OH$ Ex: A, D, E
    Grupa —OH se leagă de un atom de carbon primar.
  - **alcooli secundari:** R—CH(R)—OH Ex: B
    Grupa —OH se leagă de un atom de carbon secundar.
  - **alcooli terţiari:** R—C(R)(R)—OH Ex: C
    Grupa —OH se leagă de un atom de carbon terţiar.
- **după natura radicalului hidrocarbonat (R—)**
  - **alcooli saturaţi** Ex: B
    R - provine de la hidrocarbură saturată.
  - **alcooli nesaturaţi** Ex: D
    R - provine de la hidrocarbură nesaturată.
  - **alcooli aromatici** Ex: E
    R - provine de la hidrocarbură aromatică.
- **după numărul grupelor hidroxil (—OH)**
  - **alcooli monohidroxilici** Ex: A
    Conţin în moleculă o singură grupă —OH.
  - **alcooli polihidroxilici (dioli, trioli etc)** Ex: F
    Conţin în moleculă două sau mai multe grupe —OH.

Exemple: Ⓐ $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ 1-propanol

Ⓑ $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ 2-propanol

Ⓒ $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$ 2-metil-2-butanol

Ⓓ $CH_2=CH-CH_2-OH$ alcool alilic

Ⓔ $C_6H_5-CH_2-OH$ alcool benzilic

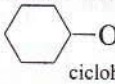
Ⓕ $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$ 1,2-etandiol

Denumire

Alcoolii au structuri foarte diferite şi de aceea modalitatea de denumire nu este unitară, utilizându-se, după caz, una dintre următoarele variante:

a) denumirea alcanului corespunzător + sufixul ol;

Exemple: CH_3-OH metanol

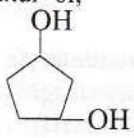

ciclohexanol

b) indice de poziție care precizează poziția grupei hidroxil în catenă (se alege sensul de numerotare a catenei pentru care acest indice este cel mai mic) + denumirea alcanului + sufixul -ol;

Exemplu: $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ 2-butanol

c) indici de poziție care precizează poziția grupelor hidroxil în catenă (se alege sensul de numerotare a catenei pentru care aceşti indici sunt cei mai mici) + denumirea alcanului corespunzător + prefix care precizează numărul grupelor hidroxil + sufixul -ol;

Exemple: $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$ 1,2,3-pentantriol


1,3-ciclopentandiol

d) în cazul acoolilor mono- sau polihidroxilici care au catene saturate ramificate, se ține seama de următoarele precizări:

- se alege catena liniară cea mai lungă care conține grupa sau grupele hidroxil;
- se alege sensul de numerotare a catenei pentru care indicii de poziție ai grupelor hidroxil sunt cei mai mici;
- se stabilește denumirea hidrocarburii de bază luând în considerare aspectele necesare din regula de denumire a izoalcanilor;
- la denumirea hidrocarburii de bază se adaugă: indicele de poziție al grupei hidroxil şi sufixul -ol (pentru alcooli monohidroxilici) sau indicii de poziție ai grupelor hidroxil, prefixul care precizează numărul grupelor hidroxil şi sufixul -ol (pentru polioli);

Exemple: $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

4-etil-2-metilhexan-2-ol
4-etil-2-metil-2-hexanol

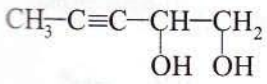
$H_3C-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{CH}}-CH-CH_3$

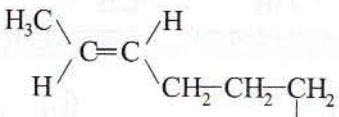
2,3-dimetilpentan-1,4-diol
2,3-dimetil-1,4-pentandiol

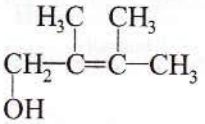
e) în cazul alcoolilor mono- sau polihidroxilici care au catene nesaturate se ține seama de următoarele precizări:

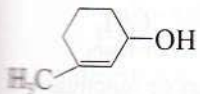
- se alege catena liniară cea mai lungă care conține grupele hidroxil și legătura multiplă;
- se alege sensul de numerotare a catenei pentru care indicii de poziție ai grupelor hidroxil sunt cei mai mici;
- se stabilește denumirea hidrocarburii nesaturate luând în considerare aspectele necesare din regula de denumire a acelei hidrocarburi;
- la denumirea hidrocarburii nesaturate se adaugă: indicele de poziție al grupei hidroxil și sufix -ol (pentru alcooli monohidroxilici) sau indicii de poziție ai grupelor hidroxil, sufixul care precizează numărul grupelor hidroxil și sufixul -ol (pentru polioli);

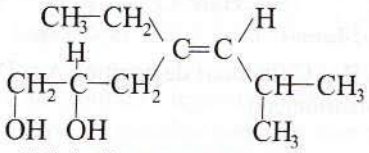
Exemple:

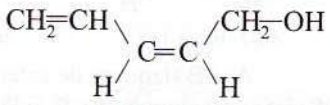

3-pentin-1,2-diol


trans-4-hexen-1-ol


2,3-dimetil-2-buten-1-ol

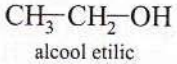

3-metil-2-ciclohexen-1-ol

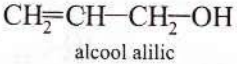

(S,Z)-4-etil-6-metil-4-hepten-1,2-diol

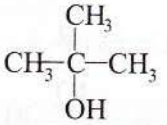

cis-2,4-pentadien-1-ol

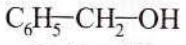
f) alcool + denumirea radicalului hidrocabonat de care se leagă grupa hidroxil + sufixul -ic;

Exemple:


alcool etilic

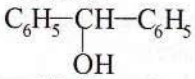

alcool alilic


alcool terț-butilic


alcool benzilic

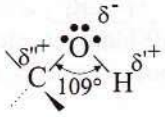
g) denumirea radicalilor care se leagă de atomul de carbon hibridizat sp^3 de care se leagă și grupa hidroxil + metanol.

Exemplu:


difenilmetanol

Structură

Atomul de oxigen din apă și alcooli este hibridizat sp^3. În alcooli, el formează două legături σ (O—C și O—H) și are doi orbitali hibrizi sp^3 dielectronici. Orientarea acestor orbitali este ocupiată de orientarea tetraedrică, unghiurile dintre legăturile C—O—H este 109° la majoritatea alcoolilor.



unde $\delta=\delta' + \delta''$

Legăturile C—O și O—H din alcooli sunt polare, oxigenul având electronegativitate mai mare decât carbonul și decât hidrogenul.

Moleculele alcoolilor sunt polare și alcoolii au momentul electric diferit de zero (exemplu $\mu_{CH_3OH} = 1{,}66D$).

Izomerie

Alcoolii au structuri foarte diferite și în funcție de acestea pot prezenta diferite tipuri de izomerie. Alcoolii sunt izomeri de funcțiune cu eterii (R—O—R).

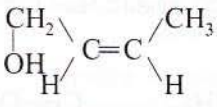
Exemple:

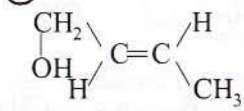
Ⓐ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$ — 1-butanol

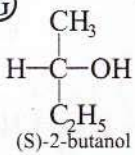
Ⓑ $CH_3-C(CH_3)(OH)-CH_3$ — 2-metil-2-propanol

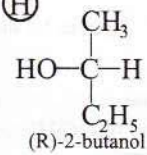
Ⓒ $CH_2(OH)-CH(CH_3)-CH_3$ — 2-metil-1-propanol

Ⓓ $CH_3-CH_2-CH_2-O-CH_3$ — metil-propil-eter (1-metoxipropan)

Ⓔ  — cis-2--buten-1-ol

Ⓕ  — trans-2-buten-1-ol

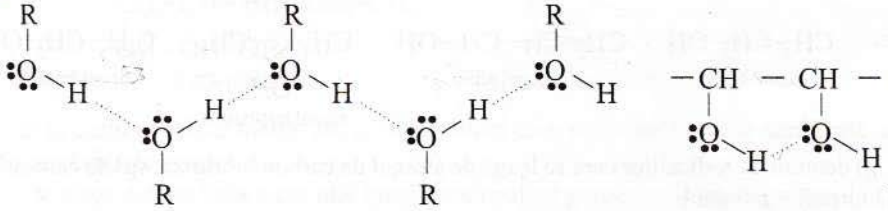
Ⓖ  — (S)-2-butanol

Ⓗ  — (R)-2-butanol

A și B (izomeri de catenă), B și C (izomeri de poziție), A și D (izomeri de funcțiune), E și F (izomeri geometrici), G și H (enantiomeri).

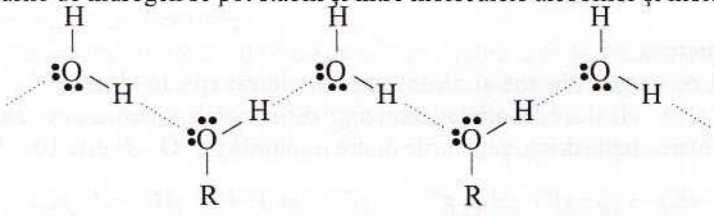
Proprietăți fizice

• În stare solidă și lichidă, moleculele alcoolilor sunt asociate între ele prin legături de hidrogen.



Dacă structura poliolilor permite, legăturile de hidrogen se pot realiza și între grupele —OH din aceeași moleculă (legături de hidrogen intramoleculare).

Legăturile de hidrogen se pot stabili și între moleculele alcoolilor și moleculele apei.



• Având moleculele asociate prin legături de hidrogen, alcoolii au puncte de topire și de fierbere ridicate în comparație cu cele ale altor compuși organici cu structuri asemănătoare lor (ex: $p.f._{CH_3OH} = +64{,}7°C$, $p.f._{CH_3Cl} = -23{,}7°C$).

La temperatura obișnuită, alcoolii inferiori sunt substanțe lichide, iar alcoolii superiori sunt solizi. Punctele de fierbere ale alcoolilor izomeri scad în ordinea: alcool primar > alcool secundar > alcool terțiar (ex. p.f. 1-butanol = +118°C, p.f. 2-butanol = +99,5°C, p.f. 2-metil-2-propanol = +83°C). Punctele de fierbere cresc cu creșterea numărului de grupe —OH din moleculă (ex. p.f. etanol = +78°C, p.f. 1,2-etandiol = +195°C).

• Alcoolii inferiori sunt miscibili cu apa (se dizolvă în apă în orice proporție). Solubilitatea alcoolilor în apă scade cu mărirea catenei și crește cu mărirea numărului de grupe hidroxil din moleculă.

• Alcoolii au densitatea mai mică decât densitatea apei, dar mai mare decât densitatea hidrocarburilor corespunzătoare.

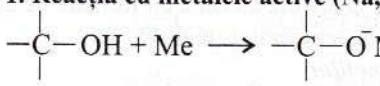
• Metanolul (CH_3—OH) este un lichid incolor, volatil, cu miros specific, este toxic pentru organismul uman (doza letală 0,15 g/kg corp).

Etanolul (CH_3—CH_2—OH) este un lichid incolor, cu gust arzător și miros specific. În doze mari este toxic.

Glicerolul (1,2,3-propantriol) este un lichid cu consistență siropoasă, incolor, cu gust dulce.

Proprietăți chimice

1. Reacția cu metalele active (Na, K, Mg, Al)

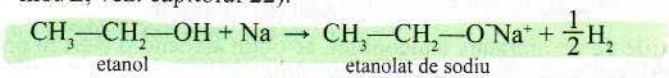


Condiții:
• alcool anhidru.

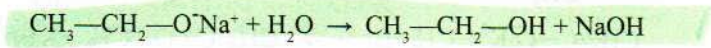
unde: Me = Na, K, Li

• În urma scindării heterolitice a legăturii covalente polare O—H ($\overset{\delta-}{O}$—$\overset{\delta+}{H}$), alcoolii pot să cedeze protoni (H^+) în reacție cu metalele puternic electropozitive și sunt acizi foarte slabi ($k_a = 10^{-16} - 10^{-18}$ mol/L, vezi capitolul 22).

Exemplu:

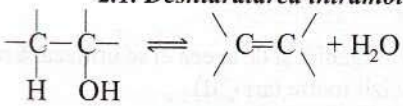


• În prezența apei, alcoolații hidrolizează puternic, refăcând alcoolul. Echilibrul este complet deplasat spre dreapta.



2. Reacții de deshidratare

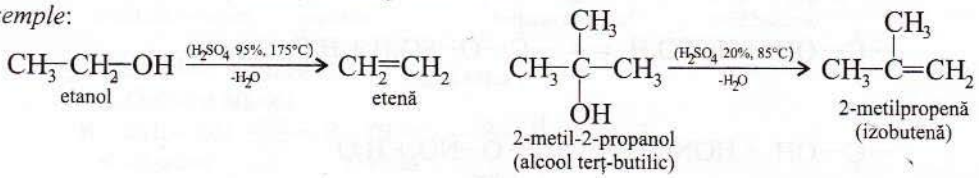
2.1. Deshidratarea intramoleculară a alcoolilor

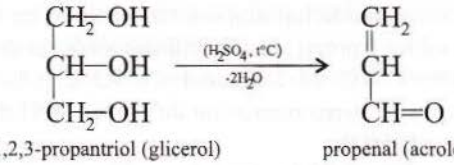


Condiții:
a) cataliză omogenă acidă (H_2SO_4, H_3PO_4), 30-180°C;
b) cataliză heterogenă (Al_2O_3, SiO_2 - Al_2O_3), 300-400°C.

• Reactivitatea alcoolilor în reacția de deshidratare scade în ordinea: alcool terțiar > alcool secundar > alcool primar. Astfel, deshidratarea alcoolilor terțiari necesită concentrații mai mici ale acizilor și temperaturi mai scăzute, în timp ce alcoolii primari se deshidratează în prezența soluțiilor concentrate de acizi și la temperaturi mai ridicate.

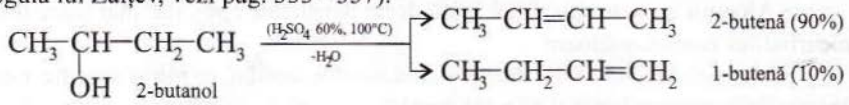
Exemple:





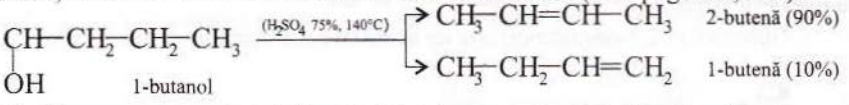
1,2,3-propantriol (glicerol) propenal (acroleină)

• Dacă există mai multe posibilități de eliminare a apei, deshidratarea are loc, în mare măsură, cu preluarea hidrogenului de la atomul de carbon vecin grupei —OH cel mai sărac în hidrogen (regula lui Zaițev, vezi pag. 333 - 337).

Exemple: 

2-butanol 2-butenă (90%) 1-butenă (10%)

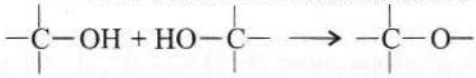
• În unele cazuri, eliminarea apei este însoțită și de o migrare a dublei legături spre interiorul catenei, fenomen ce este determinat de structura catenei (vezi pag. 326, 327).

Exemplu: 

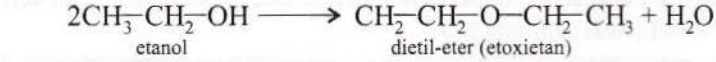
1-butanol 2-butenă (90%) 1-butenă (10%)

• Soluțiile concentrate ale acizilor (H_2SO_4) și temperaturile înalte favorizează reacția de deshidratare a alcoolilor. Hidratarea alchenelor (adiția apei la alchene cu formare de alcooli) are loc în prezența soluțiilor diluate de acizi (H_2SO_4) și la temperaturi mai scăzute.

2.2. Deshidratarea intermoleculară a alcoolilor



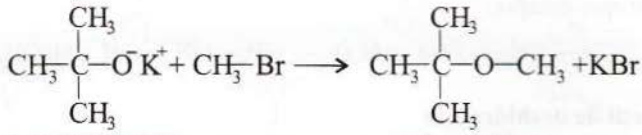
Condiții:
• cataliză omogenă acidă, cantitate mică de acid (H_2SO_4).

Exemplu: 

etanol dietil-eter (etoxietan)

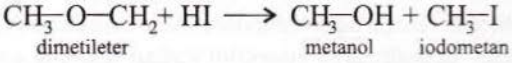
• În reacțiile de deshidratare a alcoolilor, se obțin alchene și eteri în proporții diferite în funcție de condițiile de reacție și de structura alcoolului.

• Eterii se obțin mai ușor din alcoolați și compuși halogenați (R—CH_2—X și R_2CH—X, vezi capitolul 20).

Exemplu: 

2,2-dimetilpropanolat de potasiu metil-terț-butil-eter

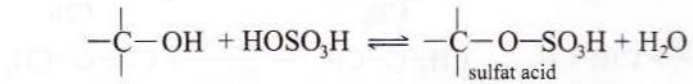
• Eterii sunt substanțe stabile față de mulți reactivi organici și de aceea ei se utilizează ca solvenți în numeroase reacții. Se scindează în reacție cu acizii foarte tari (HI).

Exemplu: 

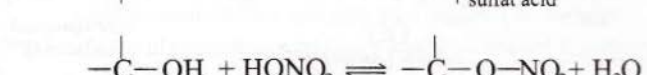
dimetileter metanol iodometan

3. Reacții de esterificare

3.1. Obținerea esterilor anorganici



sulfat acid

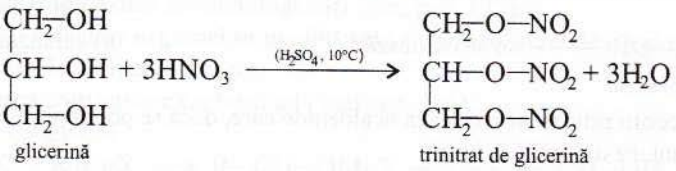


nitrat

Exemple:

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + H_2SO_4 \rightleftharpoons CH_3{-}CH_2{-}O{-}SO_3H + H_2O$$

sulfat acid de etil



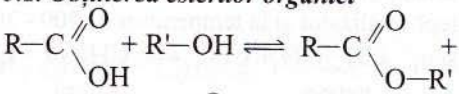
glicerină — trinitrat de glicerină

• Trinitratul de glicerină explodează puternic la încălzire bruscă sau la lovire. Aprins arde cu flacără liniștită.

$$4C_3H_5(ONO_2)_3 \rightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$$

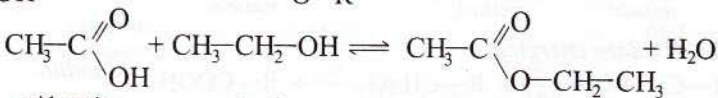
Dinamita se obține prin îmbibarea trinitratului de glicerină în materiale absorbante (kieselgur) și este mai stabilă.

3.2. Obținerea esterilor organici



Condiții:
• cataliză acidă (H_2SO_4, HCl).

Exemplu:

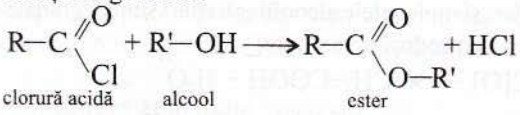


acid acetic — etanol — acetat de etil

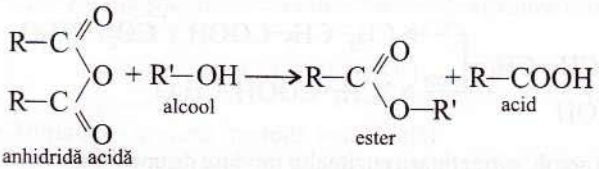
• Studiul mecanismelor de reacție a arătat că apa formată din reacție provine din grupa —OH din acid și din hidrogenul grupei —OH din alcool (vezi pag. 325).

• Reacția de esterificare directă este o reacție de echilibru. Pentru obținerea esterului cu randament mai bun se ia în exces unul dintre reactanți (acid sau alcool) sau se îndepărtează din sistem unul dintre produși (ester sau apă).

• Alcoolii pot forma esteri și în reacție cu clorurile sau cu anhidridele acizilor organici conform ecuațiilor generale:



clorură acidă — alcool — ester



anhidridă acidă — alcool — ester — acid

Exemple:

$$CH_3{-}COCl + CH_3{-}CH_2{-}OH \longrightarrow CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_3 + HCl$$

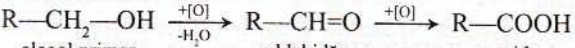
clorură de acetil — etanol — acetat de etil

$$(C_6H_5{-}CO)_2O + CH_3{-}OH \longrightarrow C_6H_5{-}COO{-}CH_3 + C_6H_5{-}COOH$$

anhidridă benzoică — metanol — benzoat de metil — acid benzoic

4. Reacții de oxidare

4.1. Oxidare blândă



alcool primar — aldehidă — acid

$R_2CH—OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} R_2C=O$

alcool secundar — cetonă

Condiții:
a) soluție diluată de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4;
b) catalizator Cu, 200-300°C.

$R_3C—OH \longrightarrow$ nu se oxidează

alcool terțiar

• Alcoolii primari se oxidează la aldehide care, dacă se prelungește timpul de contact cu agentul oxidant, se oxidează la acizi.

Alcoolii secundari se oxidează la cetone.

Alcoolii terțiari nu se oxidează în aceste condiții.

Exemplu:

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[-2H_2O]{+2[O]} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH=O \xrightarrow{+[O]} CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-COOH$$

1,3-butandiol — 3-oxobutanal — acid 3-oxobutanoic

• Oxidarea alcoolilor primari la aldehide și a alcoolilor secundari la cetone poate avea loc ca dehidrogenare în prezența cuprului drept catalizator și la temperaturi de 200 - 300°C.

Exemplu: $CH_3-OH \rightleftharpoons CH_2O + H_2$ sau $CH_3-OH + CuO \rightleftharpoons CH_2=O + Cu + H_2O$

metanol — metanal — metanol — metanal

4.2. Oxidare energică

$R—CH_2—OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} R—CH=O \xrightarrow{+[O]} R—COOH$

alcool primar — aldehidă — acid

Condiții:
• soluție de $KMnO_4$ și H_2SO_4.

$R_2CH—OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} R_2C=O \xrightarrow{+x[O]}$ amestec de acizi

alcool secundar — cetonă

$R_3C—OH \xrightarrow{+x[O]}$ amestec de acizi

alcool terțiar

• Soluția acidă de $KMnO_4$ oxidează alcoolii primari până la acizi. Moleculele cetonelor obținute din oxidarea alcoolilor secundari și moleculele alcoolilor terțiari sunt degradate prin ruperi de legături C—C, rezultând amestecuri de produși de oxidare.

Exemple: $CH_3-CH_2-OH + 2[O] \longrightarrow CH_3-COOH + H_2O$

etanol — acid acetic

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{+5[O]} CH_3-CH_2-COOH + CO_2 + 2H_2O \\ \xrightarrow{+4[O]} 2CH_3-COOH + H_2O \end{cases}$$

2-butanol

• Etanolul se oxidează aerob, sub acțiunea enzimelor produse de unele bacterii (Mycoderma aceti) la acid acetic (fermentația acetică).

Prin fermentație acetică se obține oțetul alimentar din vin (oțetirea vinului).

$CH_3—CH_2—OH + O_2 \rightarrow CH_3—COOH + H_2O$

4.3. Arderea

Alcoolii inferiori ard ușor, cu putere calorică mare (circa 7000 kcal/kg) și sunt utilizați uneori drept combustibili.

Exemplu: $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

5. Reacția alcoolilor cu hidracizii (HCl, HBr, HI) (vezi pag. 300)

Metode de obținere a alcoolilor

1. Hidroliza compușilor monohalogenați (vezi pag. 125)

2. Hidroliza esterilor organici în mediul acid și în mediul bazic (vezi pag. 214)

3. Adiția apei la alchene (vezi pag. 52)

4. Reducerea compușilor carbonilici (vezi pag. 186)

5. Sinteza Grignard

$$\underset{\text{aldehidă}}{R-CH=O} + \underset{\substack{\text{compus}\\ \text{organo-magnezian}}}{R'MgX} \longrightarrow R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-OMgX \xrightarrow[-MgXOH]{+H_2O} \underset{\text{alcool secundar}}{R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}-OH}$$

$$R-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=O + \underset{\substack{\text{compus}\\ \text{organo-magnezian}}}{R'MgX} \longrightarrow R-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OMgX \xrightarrow[-MgXOH]{+H_2O} \underset{\text{alcool terțiar}}{R-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle R'}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH}$$

cetonă

Exemple:

$$\underset{\text{etanal}}{CH_3-CH=O} + \underset{\substack{\text{clorură de}\\ \text{fenil - magneziu}}}{C_6H_5MgCl} \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-OMgCl \xrightarrow[-MgClOH]{+H_2O} \underset{\text{1-feniletanol}}{CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5}$$

$$\underset{\text{propanonă}}{CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=O} + \underset{\text{clorură de etil magneziu}}{CH_3-CH_2MgCl} \longrightarrow CH_3-\overset{\displaystyle CH_2-CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-OMgCl \xrightarrow[-MgClOH]{+H_2O} \underset{\text{2-metil-2-butanol}}{CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-CH_3}$$

6. Obținerea metanolului

• Din gaz de sinteză: $CO + 2H_2 \xrightarrow[(350°C,\ 250\ atm)]{(ZnO,\ Cr_2O_3)} CH_3-OH$

• Separarea prin distilare din fracțiunea numită acid pirolignos, formată din: acid acetic (10%), acetonă (0,5%), metanol (1-2%), rezultată la distilarea uscată a lemnului.

7. Obținerea etanolului

• Fermentația sucurilor dulci din fructe sub acțiunea microorganismelor din drojdia de bere (fermentația alcoolică).

$$\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6} \longrightarrow 2CO_2 + 2\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH}$$

• Adiția apei la etenă (metoda industrială):

$$\underset{\text{etenă}}{CH_2=CH_2} + H_2O \xrightarrow[H_3PO_4/Al_2O_3]{250\text{-}300°C,\ 70\text{-}80\ atm} \underset{\text{etanol}}{CH_3-CH_2-OH}$$

Utilizări

• Alcoolul metilic servește ca materie primă pentru obținerea aldehidei formice, a esterilor metilici, a unor intermediari în industria coloranților, ca dizolvant pentru grăsimi, lacuri și vopsele, drept combustibil etc.

• Etanolul obținut prin fermentația alcoolică este utilizat la prepararea băuturilor alcoolice și a spirtului medicinal. Alcool etilic se mai utilizează ca solvent pentru lacuri și vopsele, coloranți, medicamente, în parfumerie, în diferite sinteze (esteri, eteri), combustibil.

• Glicerina apare ca produs secundar la obținerea săpunului. Industrial se obține din

propenă. Glicerina se utilizează în cosmetică, în farmacie, la obținerea săpunurilor speciale, a explozivilor, a lichidelor antigel, a unor rășini sintetice.

Fenoli

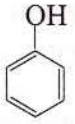
Caracterizare generală

• Fenolii sunt compuși hidroxilici care conțin grupa hidroxil (—OH) legată de un atom de carbon hibridizat sp^2 dintr-un nucleu aromatic (Ar—OH).

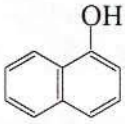
• După numărul grupelor hidroxil din moleculă, fenolii se clasifică în:

- **fenoli monohidroxilici** (Au în moleculă o singură grupă —OH);

Exemple:



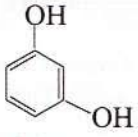
fenol



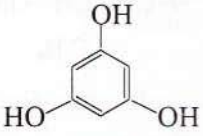
1-naftalenol

- **fenoli polihidroxilici** (Au în moleculă mai multe grupe —OH).

Exemple:



1,3-benzendiol



1,3,5-benzentriol

• Pentru fenoli se pot indica mai multe formule generale, în funcție de hidrocarburile aromatice de la care provin fenolii și de numărul grupelor hidroxil din moleculă.

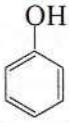
Exemplu: $C_nH_{2n-6}O$ (fenoli monohidroxilici proveniți de la arene mononucleare cu catenă laterală saturată).

Denumire

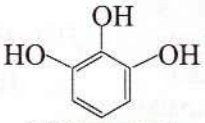
Pentru denumirea fenolilor sunt acceptate mai multe variante, indicate prin următoarele reguli:

a) indici pentru poziția grupelor hidroxil în moleculea arenei + numele arenei + prefix pentru numărul grupelor hidroxil + ol (variantă recomandată de IUPAC);

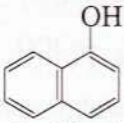
Exemple:



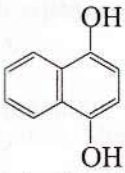
benzenol



1,2,3-benzentriol



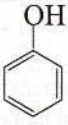
1-naftalenol



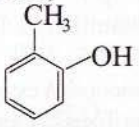
1,4-naftalendiol

b) indici pentru poziția grupelor hidroxil în molecula arenei + prefix pentru numărul grupelor hidroxil + hidroxi + numele arenei;

Exemple:

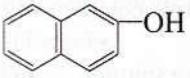


hidroxibenzen



1-hidroxi-2-metilbenzen

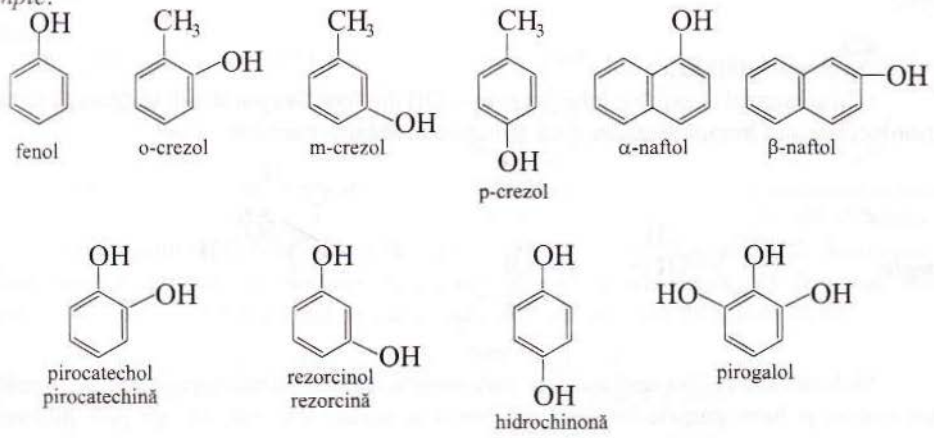
1,4-dihidroxibenzen



2-hidroxinaftalen

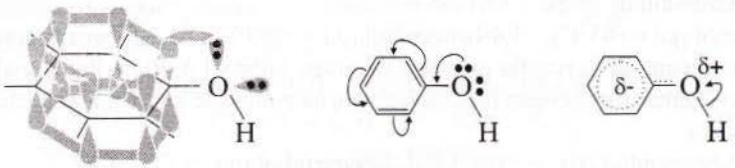
c) denumiri uzuale

Exemple:



Structură

Ca și în alcooli, atomul de oxigen din grupa —OH fenolică este hibridizat sp^3. Unul dintre orbitalii hibrizi dielectronici este orientat paralel cu orbitalul p de la atomul de carbon de care se leagă oxigenul și se întrepătrunde lateral cu acesta. În acest fel orbitalul π extins din nucleul benzenic se prelungește spre atomul de oxigen (vezi pag. 314, 315).



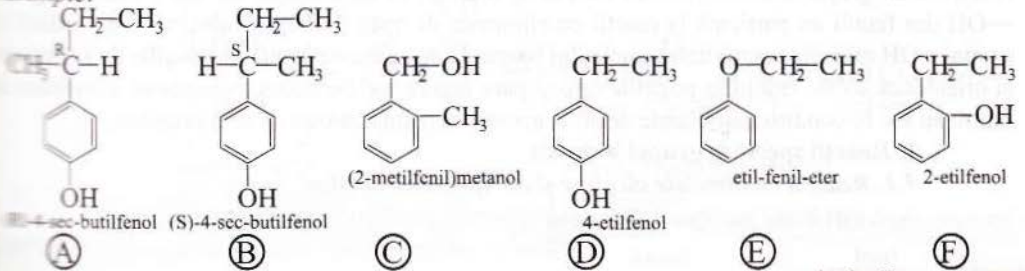
Perechea de electroni din acest orbital sp^3 al oxigenului se deplasează spre nucleul aromatic. Astfel, se micșorează densitatea de electroni de la atomul de oxigen, care se pozitivează, și se mărește densitatea de electroni în orbitalul π extins din nucleul aromatic.

Ca urmare, legătura C—O din fenoli este parțial dublă și este mai puternică decât legătura C—O din alcooli. Atomul de oxigen pozitivat devine mai atrăgător de electroni și polarizează mai mult legătura O—H. Astfel, legătura O—H din fenoli este mai slabă decât legătura O—H din alcooli și fenolii sunt acizi mai tari decât alcoolii.

Izomerie

În funcție de complexitatea nucleului, fenolii pot prezenta diferite tipuri de izomerie: de funcțiune cu alcoolii sau cu eterii, de poziție, de catenă etc.

Exemple:

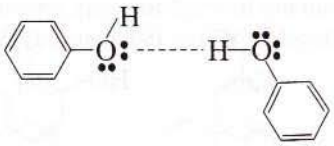


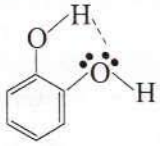
A și B (enantiomeri), C și D sau D și E (izomeri de funcțiune), D și F (izomeri de poziție)

Proprietăți fizice

• Ca și în cazul alcoolilor, între grupele —OH din fenoli se pot stabili legături de hidrogen, intermoleculare sau intramoleculare dacă structura moleculei permite.

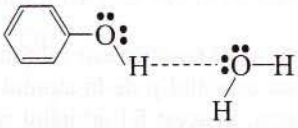
Exemple:

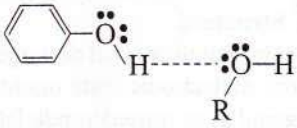




Moleculele fenolilor sunt asociate între ele prin legături de hidrogen. Astfel de interacțiuni se pot realiza și între grupele hidroxil din fenoli și moleculele apei sau grupele hidroxil din alcooli.

Exemple:





• Fenolii sunt substanțe solide cristaline la temperatura obișnuită. Punctele de topire cresc cu mărirea numărului de grupe —OH din moleculă.

Exemple: fenol (p.t.=+43°C); 1,4-benzendiol (p.t.=+169°C); 1,3,5-benzentriol (p.t.=+218°C)

Fenolii care au în poziția orto față de grupa hidroxil o grupă funcțională care permite formarea unei legături de hidrogen intramoleculare au puncte de topire mai scăzute decât izomerii lor meta sau para.

Exemplu: 1,2-benzendiol (p.t. = +104°C); 1,3-benzendiol (p.t. = +114°C)

• Fenolii monohidroxilici sunt puțin solubili în apă (soluția apoasă saturată de fenol are concentrația 6,79%), solubili în alcooli și eteri. Solubilitatea în apă crește cu creșterea numărului de grupe —OH din moleculă.

• Fenolii au mirosuri caracteristice. Fenolul (C_6H_5—OH) se înroșește în aer în urma oxidării, este hidroscopic, este toxic și produce arsuri. Crezolii au proprietăți bactericide mai puternice decât fenolul.

Proprietăți chimice

Cele două grupe distincte din moleculele fenolilor, nucleul aromatic și grupa hidroxil, se influențează reciproc și determină comportarea chimică a fenolilor. Deplasările de electroni din moleculele fenolilor (vezi capitolul 20) modifică tăria legăturilor C—O și O—H și, prin urmare, reactivitatea grupei hidroxil (fenolii sunt acizi mai tari decât alcoolii, cu unele excepții, grupa —OH din fenoli nu participă la reacții cu eliminare de apă). Fiind un substituent de ordinul I, grupa —OH mărește reactivitatea nucleului benzenic de care este legată în reacțiile de substituție și orientează aceste reacții în pozițiile orto și para față de ea. De aceea, reacțiile de substituție la fenoli au loc în condiții mai blânde decât la arenele corespunzătoare și sunt orientate.

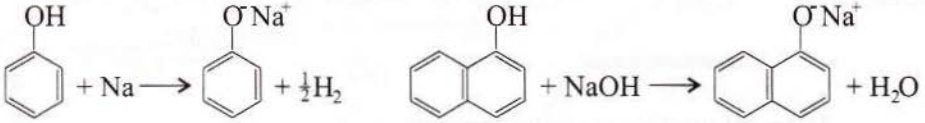
1. Reacții specifice grupei hidroxil

1.1. Reacția cu metalele alcaline și cu hidroxizii alcalini

$$\underset{\text{fenol}}{Ar—OH} + Na \rightarrow \underset{\text{fenolat}}{Ar—O^-Na^+} + \frac{1}{2}H_2$$

$$Ar—OH + NaOH \rightarrow Ar—O^-Na^+ + H_2O$$
fenol — fenolat

Exemple:



fenol — fenolat de sodiu — 1-naftalenol (α-naftol) — 1-naftalenolat de sodiu (α-naftolat de sodiu)

• Fenolii sunt acizi relativi slabi ($k_a = 10^{-8} - 10^{-10}$ mol/L, vezi capitolul 22). Sunt acizi mai tari decât alcoolii, dar mai slabi decât acidul carbonic și decât acizii carboxilici. De aceea, fenolul poate fi pus în libertate din fenolatul de sodiu de acidul carbonic sau de acidul acetic.

$$C_6H_5—O^-Na^+ + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5—OH + NaHCO_3$$
fenolat de sodiu — fenol — carbonat acid de sodiu

$$C_6H_5—O^-Na^+ + CH_3—COOH \rightarrow C_6H_5—OH + CH_3—COONa$$
fenolat de sodiu — acid acetic — fenol — acetat de sodiu

• Fenolații sau fenoxizii alcalini sunt substanțe ionice, solubile în apă. În prezența apei hidrolizează parțial, soluția lor apoasă având caracter bazic.

Exemplu: $C_6H_5—O^-Na^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5—OH + NaOH$

1.2. Obținerea eterilor fenolici

$$Ar—O^-Na^+ + R—X \rightarrow Ar—O—R + NaX$$

unde X = Cl, Br, I, R = alchil primar ($R—CH_2—$) sau secundar ($R_2CH—$)

Exemplu: $C_6H_5—O^-Na^+ + CH_3—I \rightarrow C_6H_5—O—CH_3 + NaI$
fenolat de sodiu — fenil-metil-eter (anisol)

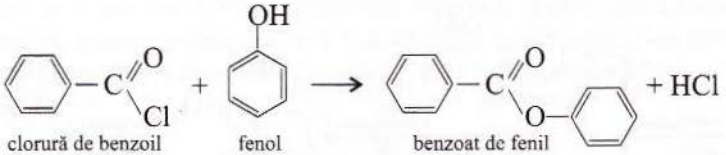
1.3. Obținerea esterilor fenolici

$$R—CO—Cl + Ar—OH \rightarrow R—COO—Ar + HCl$$
clorură acidă — fenol — ester

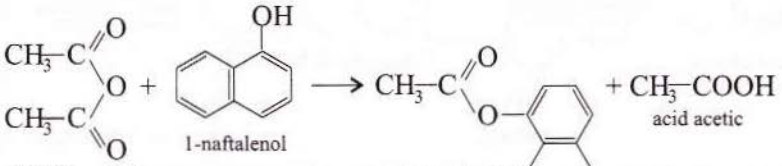
$$(R—CO)_2O + Ar—OH \rightarrow R—COO—Ar + R—COOH$$
anhidridă acidă — fenol — ester — acid

Condiții: prezența unei baze organice (amină terțială).
Condiții: catalizatori acizi (H_2SO_4) sau baze (baze organice).

Exemple:



clorură de benzoil — fenol — benzoat de fenil

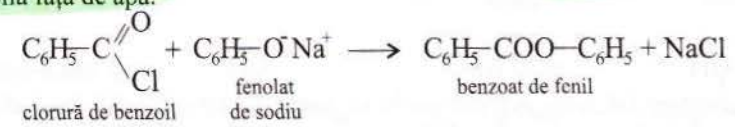


anhidridă acetică — 1-naftalenol — acetat de 1-naftil — acid acetic

• Spre deosebire de alcooli, fenolii formează esteri în reacție cu acizii numai în anumite condiții (eliminarea continuă a apei din mediu de reacție).

• Esterii fenolici se pot obține și din reacția unui fenoxid alcalin cu o clorură acidă, dacă aceasta este stabilă față de apă.

Exemplu:

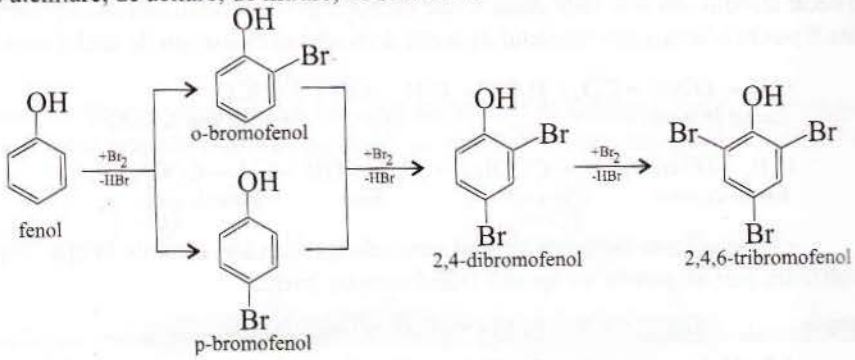


2. Reacții specifice nucleului aromatic

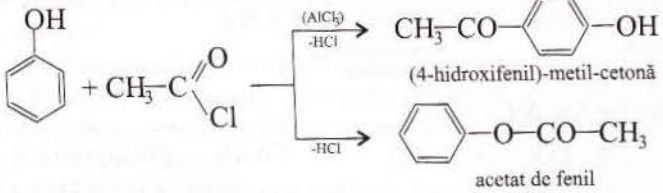
2.1. Reacții de substituție

Nucleele aromatice din fenoli dau ușor reacții de substituție specifice arenelor: reacții de halogenare, de alchilare, de acilare, de nitrare, de sulfonare.

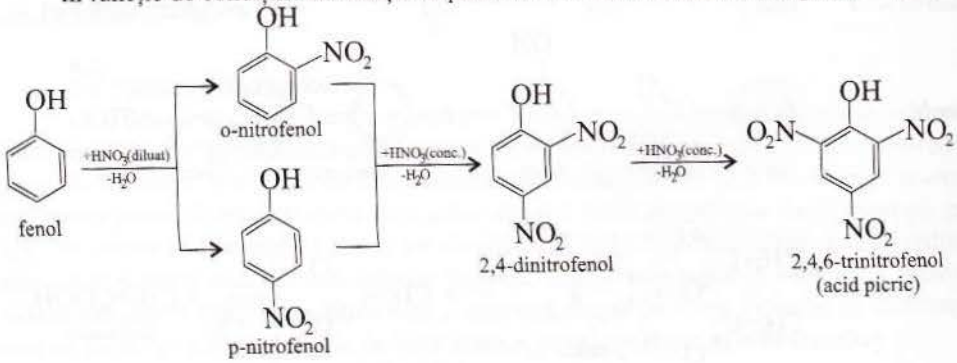
Exemple:

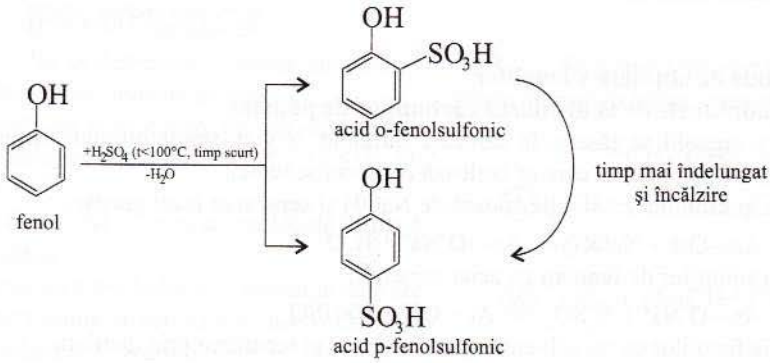


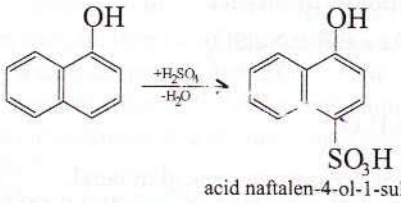
Prin adăugare de apă de brom la o soluție apoasă alcalină de fenol se obține direct 2,4,6-tribromofenolul, sub forma unui precipipat alb, insolubil în soluție apoasă. Reacția decurge cantitativ și servește la dozarea fenolului.



În funcție de condițiile de reacție se poate acila nucleul benzenic sau grupa —OH.







acid naftalen-4-ol-1-sulfonic

2.2. Hidrogenarea nucleului benzenic din fenoli

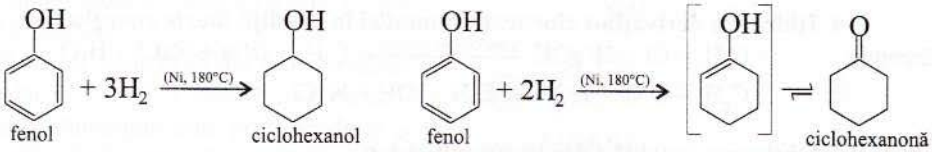
$C_nH_{2n-6}O + 3H_2 \rightarrow C_nH_{2n}O$

fenol — alcool

Condiții:

- catalizator (Ni).

Exemplu:



Alături de ciclohexanol se obțin și cantități mici de ciclohexanonă.

3. Alte reacții

3.1. Condensarea fenolilor cu compuși carbonilici (vezi pag. 190, 191)

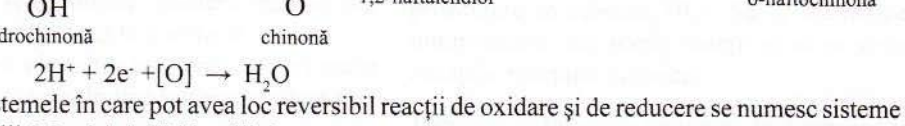
3.2. Cuplarea fenolilor cu săruri de diazoniu (vezi pag. 169, 170)

3.3. Reacția de culoare cu $FeCl_3$

Prin tratarea soluțiilor apoase ale fenolilor cu o soluție de $FeCl_3$, apar colorații caracteristice ca urmare a formării unor fenoxizi cu formula generală $ArOFeCl_2$. Astfel, apar colorațiile: violet pentru fenol și α-naftol, albastru pentru crezoli și hidrochinonă, verde pentru β-naftol.

3.4. Reacții de oxido - reducere ale fenolilor 1,2- și 1,4-dihidroxilici

Exemple:



hidrochinonă — chinonă — o-naftochinonă

$2H^+ + 2e^- + [O] \rightarrow H_2O$

Sistemele în care pot avea loc reversibil reacții de oxidare și de reducere se numesc sisteme redox. Fenolii 1,2- și 1,4-dihidroxilici sunt agenți reducători, pot reduce unii agenți oxidanți și se utilizează în tehnica fotografică.

Metode de obținere a fenolilor

1. Din gudroanele de la distilarea cărbunilor de pământ

Fenolul și crezolii se găsesc, în cantități variabile, în gudroanele obținute la distilarea uscată a cărbunilor de pământ din care se izolează conform schemei:

- tratarea gudronului cu soluție apoasă de NaOH și separarea fazei apoase;

$$Ar—OH + NaOH \rightarrow Ar—O^-Na^+ + H_2O$$

- tratarea soluțiilor de fenolați cu acizi minerali;

$$Ar—O^-Na^+ + H_2SO_4 \rightarrow Ar—OH + NaHSO_4$$

- extracția fenolilor cu un solvent organic adecvat și separarea prin distilare.

2. Topirea alcalină a sărurilor acizilor sulfonici aromatici

$$\underset{\text{arilsulfonat de sodiu}}{Ar—SO_3Na} + NaOH \xrightarrow{(250\text{-}300^\circ C)} \underset{\text{fenol}}{Ar—OH} + Na_2SO_3$$

$$Ar—OH + NaOH \rightarrow \underset{\text{fenolat de sodiu}}{Ar—ONa} + H_2O$$

Fenolii sunt eliberați din fenolați prin tratarea acestora cu un acid mineral.

3. Din amine primare prin intermediul sărurilor de diazoniu (vezi pag. 169)

$$\underset{\text{arenă}}{Ar—NH_2} \xrightarrow[-2H_2O]{+HNO_2+HCl\ (0\text{-}5^\circ C)} \underset{\text{sare de diazoniu}}{Ar—N^+\equiv N]Cl^-} \xrightarrow[-N_2,\ HCl]{+H_2O\ (50^\circ C)} Ar—OH$$

4. Hidroliza derivaților clorurați aromatici în condiții foarte energice

Exemplu:

$$C_6H_5—Cl + 2NaOH \xrightarrow{(300^\circ C,\ 150\text{-}200 atm)} C_6H_5—ONa + NaCl + H_2O$$

$$C_6H_5—ONa + HCl \rightarrow C_6H_5—OH + NaCl$$

5. Obținerea fenolului din izopropilbenzen

$$\underset{\text{izopropilbenzen (cumen)}}{C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH_3} \xrightarrow{+O_2(120^\circ C)} \underset{\text{hidroperoxid de cumen}}{C_6H_5—\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{\overset{\displaystyle |}{C}}}}—O—OH} \xrightarrow{(H_2SO_4)} \underset{\text{fenol}}{C_6H_5—OH} + \underset{\text{acetonă}}{CH_3—\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle ||}{C}}—CH_3}$$

Utilizări

Fenolii sunt materii prime importante în sinteza organică. Fenolul este utilizat la obținerea unor medicamente, a unor coloranți, a novolacului și a bachelitei, a unor fibre sintetice, a unor ierbicide, a unor soluții antiseptice. Creolina este o soluție cu acțiune dezinfectantă obținută prin dizolvarea crezolilor în soluție de săpun. Naftolii sunt utilizați la obținerea coloranților, hidrochinona este folosită ca revelator în tehnica fotografică, iar pirogalolul la dozarea oxigenului din gaze.

PROBLEME

10.1. Să se determine formula moleculară a următorilor compuși hidroxilici:

a) alcool monohidroxilic cu compoziția procentuală de masă: 64,86% C, 13,51% H, 21,62% O;

b) diol cu NE=2 care are molecula formată din 12 atomi;

c) alcool monohidroxilic nesaturat care are o legătură dublă și catenă aciclică și care are masa molară $\mu = 58$ g/mol;

d) compusul hidroxilic obținut prin oxidarea unei alchene cu soluție slab bazică de $KMnO_4$ și care conține 47,368% C;

e) compusul hidroxilic obținut prin adiția apei la o cicloalchenă care are raportul de masă C:H = 36:5;

f) alcoolul monohidroxilic care formează prin deshidratare o hidrocarbură A cu NE=5 și care conține cu 13,639% mai puțin carbon decât hidrocarbura A;

g) fenolul monohidroxilic cu NE=7 care conține 10,126% O;

h) fenolul trihidroxilic cu formula procentuală: 57,14% C, 4,76% H, 38,09% O;

i) fenol monohidroxilic provenit de la o arenă mononucleară cu catenă laterală saturată și care are raportul de masă C : H : O = 10,5:1:2;

j) fenolul provenit de la benzen, știind că 27,5 g de fenol reacționează cu 50 g de soluție de NaOH de concentrație 40%.

10.2. O probă cu masa de 4,4g dintr-un alcool monohidroxilic saturat cu catenă aciclică A reacționează total cu 1,95 g de potasiu.

a) Să se determine formula moleculară a alcoolului A.

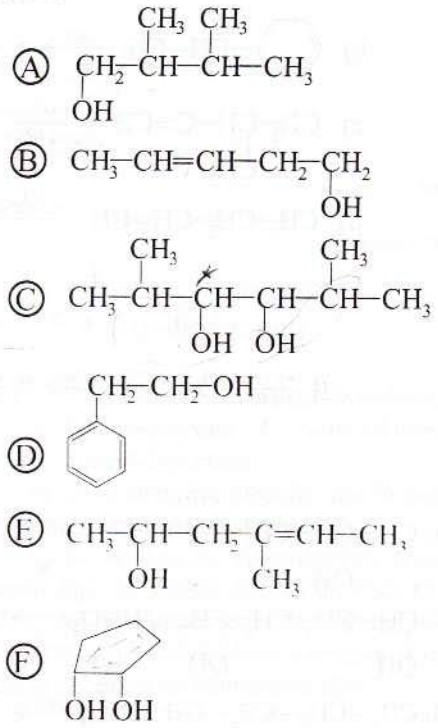
b) Să se scrie formulele structurale ale tuturor izomerilor care îndeplinesc condițiile problemei și să se precizeze denumirile acestora.

c) Să se identifice izomerii care se pot obține prin adiția apei la o alchenă.

d) Să se identifice izomerul care nu poate da reacția de deshidratare intramoleculară fără modificarea catenei.

e) Să se identifice izomerul care este stabil față de soluția diluată de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4.

10.3. Se consideră următoarele formule plane corespunzătoare unor alcooli.



a) Să se precizeze denumirea fiecărui alcool, fără a se ține seama de stereoizomeri.

b) Să se scrie formulele structurale ale stereoizomerilor care au formulele plane A, B, C, E și să se precizeze tipul de stereoizomeri.

c) Pentru fiecare alcool, să se scrie ecuația reacției de deshidratare intramoleculară și să se precizeze denumirea hidrocarburii rezultate.

d) Să se identifice alcoolii care se poate obține prin reacția de oxidare a unei hidrocarburi nesaturate, să se scrie ecuațiile acestor reacții chimice și să se precizeze condițiile de reacție.

10.4. Se consideră sintezele teoretic posibile prezentate în schema 10.1. Să se identifice intermediarii din aceste reacții și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

10.5. Să se completeze ecuațiile următoarelor reacții chimice:

a) $C_6H_5—COOH + CH_3—OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons}$

Schema 10.1.

a) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(500°C)} a \xrightarrow[-HCl]{+H_2O\ (NaOH)} b \begin{cases} \xrightarrow[(KMnO_4)]{+[O]+H_2O} c \\ \xrightarrow[(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)]{+5[O]} d + e + 2f \end{cases}$

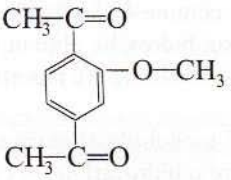
b) $C_6H_5-CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} g \xrightarrow[-HCl]{+H_2O\ (NaOH)} h \xrightarrow[-1/2H_2]{+Na} i \xrightarrow[-NaCl]{+CH_3Cl} j$

c) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-C\equiv CH \xrightarrow[(HgSO_4,\ H_2SO_4)]{+H_2O} [l] \rightleftharpoons m \xrightarrow{+H_2\ (Ni)} n \xrightarrow[(H_2SO_4,\ t°C)]{-H_2O} o$

d) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{+Cl_2(CCl_4)} p \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O\ (NaOH)} r \xrightarrow[-H_2]{+2K} s \xrightarrow[-2KCl]{+2CH_3-CH_2-Cl} t$

Schema 10.2.

$$B \xrightarrow[-4HCl]{+4Cl_2\ (lumină)} a \xrightarrow[-4HCl]{+2H_2O\ (NaOH)} b \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} c \xrightarrow[-NaCl]{+CH_3Cl}$$



b) $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + Na \longrightarrow$

c) $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-CH_2-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + 2HNO_3 \longrightarrow$

d) $CH_3-CH_2-CH_2-OH + H_2SO_4 \xrightarrow{(20°C)}$

e) $CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{(Al_2O_3,\ 300°C)}$

f) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + [O] \xrightarrow{(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)}$

g) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH + [O] \xrightarrow{(KMnO_4+H_2SO_4)}$

h) $CH_3-CH_2-ONa + CH_3-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 \longrightarrow$

i) $CH_3-OH + Mg \rightarrow$

10.6. Se consideră compușii aromatici cu formula procentuală: 80% C, 9,33% H, 10,66% O care au un singur atom de oxigen în moleculă.

a) Să se determine formula moleculară A a compușilor aromatici considerați.

b) Să se scrie formulele Fischer pentru doi enantiomeri cu formula moleculară A care reacționează cu NaOH.

c) Să se identifice izomerul B cu formula moleculară A care inițiază schema de reacții teoretic posibile 10.2. și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

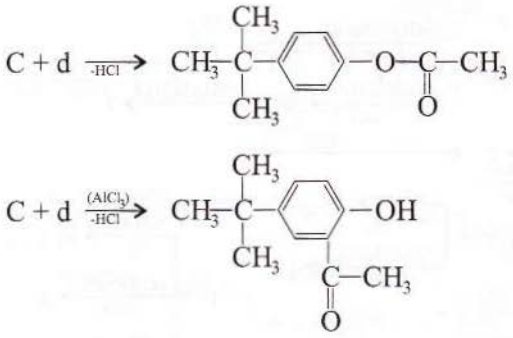
d) Să se identifice izomerul C cu formula moleculară A care participă la reacțiile teoretic posibile din schema 10.3. și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

e) Să se identifice izomerul D cu formula moleculară A care se obține conform reacțiilor din schema 10.4.

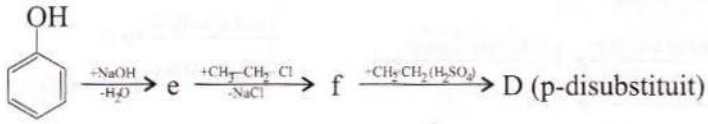
10.7. Se consideră următorii alcooli:

- A care se obține prin adiția apei la alchena ce formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$ acid acetic și acetonă;
- B care se obține prin reducerea butanonei;
- C care se obține prin hidroliza derivatului monoclorurat obținut prin clorurarea fotochimică a ciclopentanului;
- D care este alcool monohidroxilic, iar prin arderea a 4,6g de D se obțin 8,8g de CO_2 și 5,4g de H_2O;
- E care se obține prin oxidarea propenei cu soluție neutră de $KMnO_4$.

Schema 10.3.



Schema 10.4.



a) Să se indice formulele plane și denumirile alcoolilor A, B, C, D, E.

b) Să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice.

D + Na → .....

E $\xrightarrow[\text{(timp scurt)}]{(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)}$ .....

E + K → .....

A + H_2SO_4 ⇌ .....

B $\xrightarrow{(KMnO_4+H_2SO_4)}$ .....

B + CH_3COOH ⇌ .....

C $\xrightarrow{(H_2SO_4,\ conc.,\ t^\circ)}$ .....

C $\xrightarrow{(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)}$ .....

D $\xrightarrow{(KMnO_4+H_2SO_4)}$ .....

A $\xrightarrow{+HCl\ (ZnCl_2)}$ .....

10.8. Mai multe alchene izomere dau prin adiția apei alcooli terțiari. Un mol din fiecare alchenă formează prin combustie 264g de CO_2 și 108g de H_2O.

a) Să se determine formula moleculară a alchenelor.

b) Să se identifice alchenele ce satisfac condiția problemei.

c) Să se indice structura alcoolului A obținut prin adiția apei la alchena care formează prin oxidare energică CO_2, H_2O și 3-pentanonă.

d) Să se calculeze masa de alcool A care se obține din 8,4g de alchenă, dacă randamentul reacției de adiție este de 90%.

10.9. Se consideră următoarele alchene:

A: 2-metil-propenă C: 2-etil-1-butenă

B: 2-metil-2-pentenă

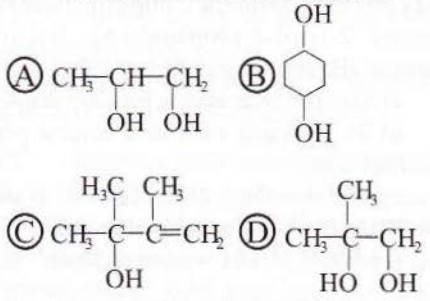
a) Să se identifice alcoolii care formează prin deshidratare aceste alchene.

b) Să se descrie comportarea acestor alcooli față de soluția diluată de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4, considerând timpul de reacție scurt.

c) Să se identifice alcoolii izomeri și să se arate în ce relație de izomerie se află.

10.10. Se consideră schema de reacții 10.5. unde a este o hidrocarbură cu NE=0 și cu $d_{(O_2)}$=1. Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

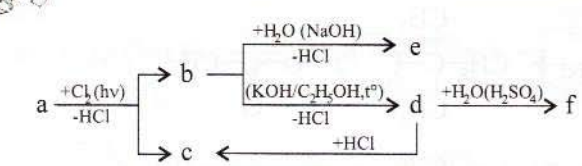
10.11. Se consideră următorii alcooli:

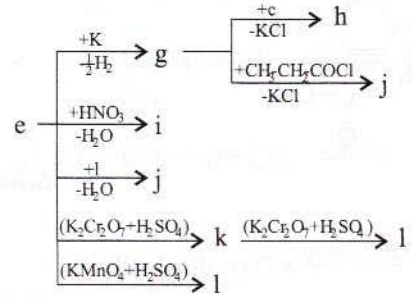


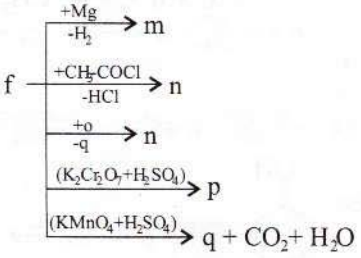
a) Să se indice denumirile acestor alcooli.

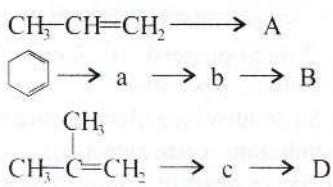
b) Să se indice reactanții și condițiile de reacție și să se scrie ecuațiile următoarelor sinteze chimice:

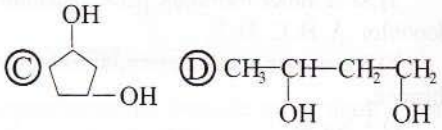
Schema 10.5.











c) Să se indice structura compușilor organici obținuți prin oxidarea acestor alcooli cu exces de soluție diluată de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4.

d) Să se studieze redox reacțiile de oxidare a alcoolilor C și D cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ și să se determine raportul molar alcool : $K_2Cr_2O_7$: H_2SO_4 în cele două cazuri.

e) Să se calculeze numărul de moli de alcooli C și D care pot fi oxidați de probe de soluție de $K_2Cr_2O_7$ 2M cu volumul de 200 mL.

10.12. Se consideră compușii hidroxilici izomeri: 2-fenil-1-propanol (A), 2-fenil-2-propanol (B) și p-izopropilfenol (C).

a) Să se precizeze etapele transformării A→B.

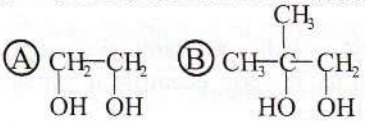
b) Să se aleagă variantele corecte pentru transformările:

compus carbonilic $+2H^+ + 2e^- \rightarrow$ A, B sau C

A, B sau C $\xrightarrow{(Cu,\ t°C)}$ compus carbonilic + H_2

A, B sau C + NaOH → compus ionic + H_2O.

10.13. Se consideră următorii alcooli:



a) Să se determine structura compușilor carbonilici care dau prin reducere acești alcooli.

b) Să se calculeze masa de sodiu consumată în reacție cu alcoolul etilic necesară obținerii a 2 moli de alcool A din compusul carbonilic corespunzător.

c) Să se calculeze cantitatea de alcool B care se poate obține, consumând aceeași cantitate de sodiu în reacția cu alcoolul etilic.

d) Să se indice care dintre alcoolii considerați se pot obține prin oxidarea unei alchene și în ce condiții.

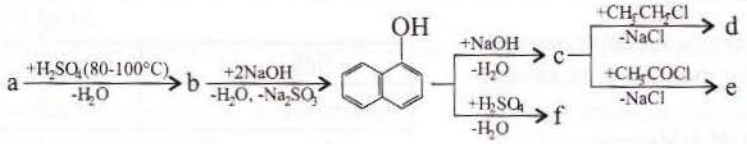
10.14. La combustia unui alcool monohidroxilic nesaturat cu NE=1 se consumă o cantitate de oxigen, exprimată în grame, de 2,444 ori mai mare decât masa de alcool arsă.

a) Să se determine formula moleculară a alcoolului.

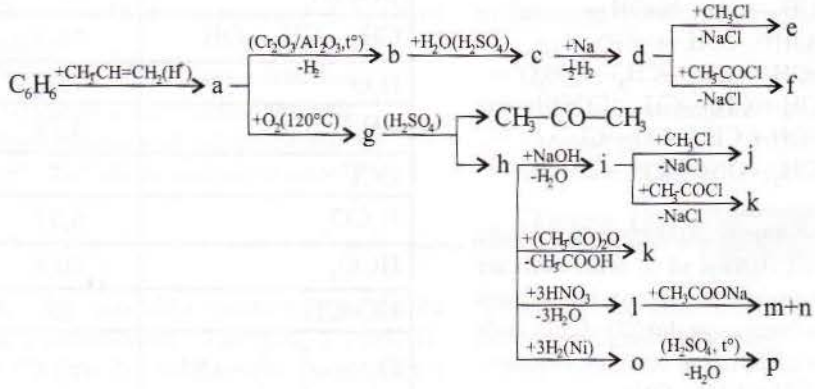
b) Să se indice structura și denumirea alcoolilor izomeri cu această formulă moleculară și catenă aciclică.

c) Să se identifice alcoolul A care formează prin oxidare cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ acid oxopropanoic, CO_2 și H_2O.

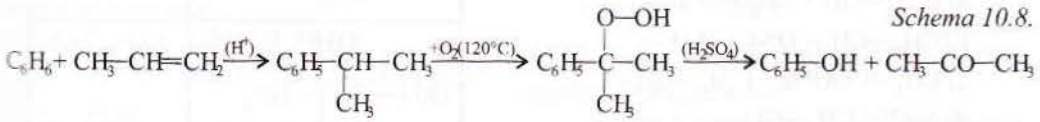
Schema 10.6.



Schema 10.7.



Schema 10.8.



d) Să se identifice alcoolul B care formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$ acid propandioic, CO_2 și H_2O.

e) Să se calculeze masele de soluții oxidante de concentrație 20% consumate pentru oxidarea a 7,2g din fiecare alcool A și B.

f) Să se precizeze în ce relație de izomerie se află alcoolii A și B.

10.15. Se consideră următoarele transformări chimice:

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{?} a + 3b$$

$$a + 2b \xrightarrow{?} c \xrightarrow[-H_2]{?} CH_2=O$$

a) Să se identifice substanțele organice a, b, c și condițiile de reacție și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze masa aldehidei formice obținute din 224 m^3 (c.n.) CH_4, dacă randamentul global al transformărilor este de 70%.

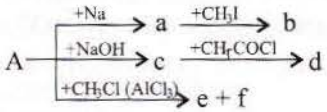
10.16. Se consideră schema de reacții 10.6.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se calculeze masa de substanță de puritate 95%, consumată pentru obținerea a 576g 1-naftalenol, cu un randament de 80%.

10.17. Se consideră schema de reacții 10.7. Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

10.18. Se consideră schema de reacții:



Despre compusul A se cunoaște că este un compus aromatic paradisubstituit cu formula moleculară $C_7H_8O_2$ și că 24,8g de A reacționează cu 9,2g de Na sau cu 40g de soluție de NaOH de concentrație 20%.

Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

10.19. Se obține fenol din benzen și propenă conform reacțiilor din schema 10.8.

a) Să se determine randamentul întregului proces, știind că s-au introdus în proces 886,36L de benzen cu $\rho = 0,88$ g/cm^3 și s-au obținut 791,58kg de fenol de puritate 95%.

b) Să se determine volumul de propenă măsurat la 20°C și 2,93 atm necesar procesului, știind că benzenul și propena se introduc în proces în raport molar 1:1.

10.20. Să se precizeze care dintre reacțiile de mai jos sunt teoretic posibile și să se scrie ecuațiile lor.

a) $CH_3—CH_2—OH + Mg \rightarrow$

b) $CH_3—CH_2—OH + NaOH \rightarrow$

c) $C_6H_5—OH + KOH \rightarrow$

d) $C_6H_5—OH + (CH_3—CH_2—CO)_2O \rightarrow$

e) $CH_3—OH + CH_3—CH_2—COOH \rightarrow$

f) $C_6H_5—OH + CH_3—CO—Cl \rightarrow$

g) $CH_3—CH_2—ONa + CH_3—COCl \rightarrow$

10.21. Să se compare exponenții de aciditate (pKa) din tabelul 10.9. și să se precizeze care dintre reacțiile prezentate în continuare sunt teoretic posibile (vezi capitolul 22). Acolo unde este cazul, să se completeze ecuațiile chimice.

a) $C_6H_5—OH + CH_3—ONa \rightarrow$

b) $CH_3—CH_2—ONa + H_2O \rightarrow$

c) $CH_3—COONa + C_6H_5—OH \rightarrow$

d) $NaCl + CH_3—OH \rightarrow$

e) $C_6H_5—OH + NaHCO_3 \rightarrow$

f) $C_6H_5—OH + Na_2CO_3 \rightarrow$

g) $CH_3—OH + NaC \equiv CNa \rightarrow$

h) $C_6H_5—ONa + O_2N—C_6H_4—OH \rightarrow$

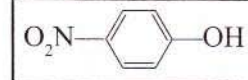
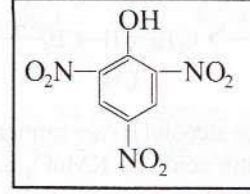
i) $(NO_2)_3C_6H_2—OH + NaHCO_3 \rightarrow$

j) $CH_3—OH + O_2N—C_6H_4—ONa \rightarrow$

10.22. Despre geraniol, o substanță izolată din uleiul de trandafir, se cunosc următoarele date:

- este un alcool nesaturat cu catenă ramificată și are formula moleculară $C_{10}H_{18}O$;

Tabel 10.9.

Substanța	pKa
$C_6H_5—OH$	9,89
CH_3OH	15,5
$CH_3—CH_2—OH$	15,9
H_2O	15,7
CH_3COOH	4,75
HCl	-7
H_2CO_3	6,37
HCO_3^-	10,4
$HC \equiv CH$	25
	7,15
	0,25

- adiționează brom și formează compusul bromurat cu formula moleculară $C_{10}H_{18}OBr_4$;

- prin oxidare cu $KMnO_4$ în mediu acid formează acetonă, acid 4-oxopentanoic și CO_2 în raport molar de 1:1:2.

Să se determine:

a) structura geraniolului;

b) volumul soluției acide de $KMnO_4$ 0,1M necesar oxidării a 0,1 moli de geraniol.

A Teste tip

10.23. Se consideră schema de reacții 10.10.

a) Substanța b este:

A) un alcool primar;

B) un alcool secundar;

C) un fenol;

D) un compus dihidroxilic.

b) Substanța e este:

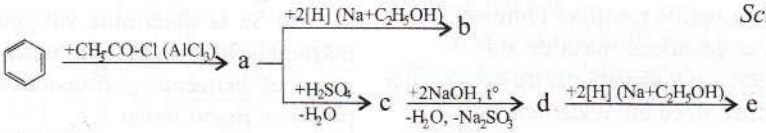
A) un compus aromatic meta-disubstituit;

B) un compus monohidroxilic;

C) un compus dihidroxilic aromatic para-disubstituit;

D) un compus dihidroxilic cu o grupă OH

Schema 10.10.



de tip alcool secundar și cu o grupă OH de tip fenol.

c) Transformările a→b și d→e reprezintă:

A) reacții de reducere;

B) metodă de obținere a alcoolilor secundari;

C) metodă de obținere a fenolilor;

D) substituții pe nucleul aromatic.

d) Transformarea a→c→d reprezintă:

A) o metodă de obținere a alcoolilor;

B) substituție pe nucleul aromatic și topire alcalină;

C) metodă de obținere a fenolilor;

D) numai reacții de neutralizare.

e) Substanța b reacționează cu:

A) NaOH; C) H_2SO_4, t°;

B) Na; D) $(CH_3CO)_2O$.

f) Substanța e reacționează cu:

A) NaOH; C) $CH_3Cl(AlCl_3)$;

B) CH_3COOH; D) Cu (t°).

Teste tip B

10.24. Se consideră izomerii aromatici cu formula procentuală 78,69% C, 8,196% H, 13,114% O și NE=4. Formula moleculară a acestor izomeri este:

A) $C_{10}H_8O$; B) $C_8H_{10}O$;

C) $C_8H_{10}O_2$; D) $C_{10}H_8O_2$; E) C_8H_8O.

10.25. Numărul de izomeri (fără stereoizomeri) cu formula moleculară $C_8H_{10}O$ și nucleu aromatic care reacționează cu Na dar nu reacționează cu NaOH este:

A) 5; B) 14; C) 4;

D) 19; E) 10.

10.26. Numărul de izomeri cu formula moleculară $C_8H_{10}O$ și nucleu aromatic care reacționează și cu Na și cu NaOH este:

A) 5; B) 14; C) 9;

D) 19; E) 10.

10.27. Numărul de izomeri cu formula moleculară $C_8H_{10}O$ și nucleu aromatic care nu reacționează nici cu Na și nici cu NaOH este:

A) 5; B) 14; C) 9;

D) 19; E) 10.

10.28. Numărul de izomeri cu formula moleculară $C_8H_{10}O$ și nucleu aromatic care se obțin prin reducerea unor aldehide cu Na și C_2H_5OH este:

A) 5; B) 14; C) 9;

D) 19; E) 4.

10.29. Numărul de izomeri cu formula moleculară $C_8H_{10}O$ și nucleu aromatic care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 acid 1,4-benzendicarboxilic este:

A) 5; B) 2; C) 9;

D) 1; E) 4.

10.30. Despre un alcool monohidroxilic A se cunosc următoarele date:

- raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de oxigen din moleculă este 3,75;

- raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de hidrogen este egal cu numărul atomilor de carbon din moleculă;

- nu decolorează soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$.

Alcoolul A are denumirea:

A) 3-metil-3-butanol;

B) 2,2-dimetil-1-propanol;

C) 3-pentanol;

D) 2-metil-2-butanol;

E) alcool terț-butilic.

10.31. Numărul de alcooli (fără stereoizomeri) cu formula moleculară $C_5H_{12}O$ care formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 acizi cu cinci atomi de carbon în moleculă este:

A) 4; B) 8; C) 10;

D) 1; E) 0.

10.32. Numărul de alcooli (fără stereoizomeri) cu formula moleculară $C_5H_{12}O$ care formează cetone în prezența cuprului la cald este:

A) 7; B) 3; C) 2;

D) 0; E) 1.

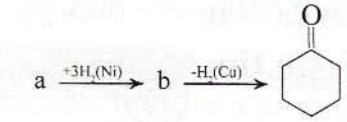
10.33. Se consideră sinteza:

$$C_6H_5—OH \xrightarrow{+2H_2(Pd)} [a] \rightleftharpoons b$$

Cantitatea de compus b care se obține din 312,5 kg de fenol de puritate 94% cu un randament de 80% este:

A) 235 kg; B) 245 g; C) 2,5 kmoli;
D) 25 moli; E) 325,79 kg.

10.34. Se consideră sinteza:



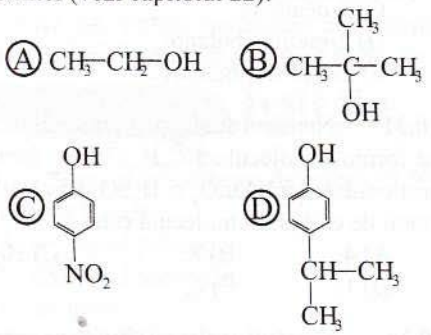
Masa de materie primă a de puritate 94% necesară obținerii a 300 kg de ciclohexanonă de puritate 98%, cu un randament de 98,7%, este:

A) 282 kg; B) 285,71 g;
C) 3 kmoli; D) 303,95 g;
E) 303,95 kg.

10.35. Alcoolul alilic formează prin oxidare cu soluție acidă de $KMnO_4$ în exces:

A) CH_2=CH—COOH;
B) CH_2=CH—CH=O;
C) $CO_2 + H_2O + HOOC—CH=O$;
D) $3CO_2 + 3H_2O$;
E) $CO_2 + 2H_2O + HOOC—COOH$.

10.36. Se consideră următorii compuși hidroxilici (vezi capitolul 22):



Aciditatea crește în ordinea:

A) A<B<C<D; B) B<A<D<C;
C) D<C<B<A; D) C<D<A<B;
E) A<C<B<D.

10.37. O probă de fenol cu puritatea de 94% este tratată cu apă de brom, în exces, în mediu bazic. Prin dizolvarea în apă a gazului rezultat din reacție, se obțin 2430 g de soluție acidă de concentrație 20%. Considerând reacțiile totale, masa probei de fenol este:

A) 486g; B) 176,72g; C) 2kg;
D) 188g; E) 200g.

10.38. Se amestecă 200g de soluție de acid acetic de concentrație 60% cu 110g de soluție de alcool etilic de concentrație 41,818% și cu 44g de acetat de etil. Se adaugă câteva picături de acid sulfuric concentrat și se încălzește amestecul până la stabilirea echilibrului. Concentrația procentuală de masă a acetatului de etil în amestecul rezultat (k_c=4) este:

A) 30,49%; B) 17,426%;
C) 6,055%; D) 25%; E) 50%.

10.39. Un alcool monohidroxilic saturat cu catenă aciclică A formează prin deshidratare o alchenă B care conține cu 20,845% mai mult carbon decât alcoolul A.

Formula moleculară a alcoolului A și numărul izomerilor (inclusiv stereoizomeri) care au formula moleculară a alcoolului A sunt:

A) $C_4H_{10}O$, 8; B) C_4H_8O, 4;
C) C_4H_8O, 7; D) C_4H_8O, 8;
E) C_4H_8O, 5.

10.40. O masă de 250g de soluție de etanol în apă reacționează cu cantitatea stoechiometrică de sodiu și formează 68,432 L (c.n.) de H_2. Concentrația procentuală a soluției de etanol este:

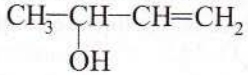
A) 91%; B) 92%; C) 93%;
D) 94%; E) 96%.

10.41. Un amestesc echimolecular de izomeri cu formula moleculară $C_4H_{10}O$ cu masa de 59,2g este tratat cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație 0,8 N. Considerând că timpul de reacție este scurt, volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ necesar oxidării amestecului, numărul de izomeri din amestec și numărul de compuși organici ce rezultă din reacția de oxidare sunt:

A) 0,5 L; 7; 3; B) 1000 mL; 8; 1;
C) 0,75 L; 4; 3; D) 1 L; 8; 3;

E) 0,75 L; 7; 3.

10.42. Compusul cu formula:



se oxidează cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$. Volumul de soluție de $K_2Cr_2O_7$ 2M folosit pentru a oxida 0,5 moli din compusul dat este egal cu:

A) 0,1L; B) 5L; C) 2L;
D) 500 mL; E) 200 mL.

10.43. O masă de 67,6 g dintr-o soluție apoasă conținând cantități echimolare de metanol și pirogalol reacționează cu 64,4g Na. Masa de metanol din această soluție este:

A) 3,2g; B) 1,6g; C) 4,8;
D) 9,6g; E) 6,4g.

10.44. O probă cu masa de 150 g dintr-o soluție apoasă care conține 2-propanol și hidrochinonă în raport molar 2:1 reacționează cu 131,1 g sodiu. Cantitățile de propanol și hidrochinonă din amestec sunt:

A) 36g și 33g; B) 24 g și 22g;
C) 60g și 22g; D) 30g și 44g;
E) 36g și 66g.

10.45. Numărul alcoolilor monohidroxilici saturați cu catenă aciclică (inclusiv stereoizomeri) cu un conținut de 68,18% carbon care formează prin oxidare cu dicromat de potasiu și acid sulfuric cetone este:

A) 1; B) 2; C) 3;
D) 4; E) 5.

10.46. Un amestec de etanol și 1-propanol cu masa de 27,2g se oxidează la acizii corespunzători cu 200 mL de soluție acidă de $KMnO_4$ 2M. Raportul molar etanol : 1-propanol este:

A) 1:2; B) 1:3; C) 2:1;
D) 2:3; E) 3:2.

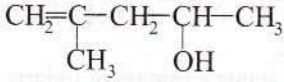
10.47. Prin polietoxilarea a 376 kg de fenol cu oxid de etenă se obțin 3896 kg de hidroxipolieter (vezi pag. 285). Știind că s-a lucrat cu oxid de etenă în exces de 10%, raportul molar fenol : oxid de etenă este:

A) 1:20; B) 1:25; C) 2:11;
D) 1:15; E) 2:32.

10.48. O probă cu masa de 300g dintr-o soluție apoasă de alcool etilic de concentrație 92% se supune arderii până când concentrația scade la 27,71%. Știind că vaporii de apă rezultați din reacție condensează și revin în soluție, procentul de alcool ars este:

A) 80%; B) 83,33%; C) 75%;
D) 66,66%; E) 90%.

10.49. O probă din compusul organic:



consumă la oxidare 250 mL de soluție de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 de concentrație 2M. Masa probei este:

A) 15g; B) 30g; C) 0,3g;
D) 60g; E) 100g.

Teste tip

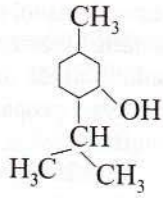
10.50. Alcoolii care formează prin oxidare cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ în exces acid 3-oxo-butanoic, dioxid de carbon și apă au denumirea:

1. 4-penten-2-ol
2. 1-penten-4-ol
3. 3-metil-3-buten-1-ol
4. 2-metil-1-buten-4-ol

10.51. Nu sunt posibile reacțiile:

1. C_6H_5—ONa + HCOOH →
2. C_6H_5—OH + $NaHCO_3$ →
3. CH_3—ONa + HCOOH →
4. C_6H_5—OH + HCOONa →

10.52. Mentolul, component al uleiului de mentă, are structura:



Teoretic mentolul reacționează cu:
1. metale active (K, Na, Mg);
2. soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$;
3. cu H_2SO_4 la temperaturi ridicate;
4. cu CH_3COCl.

10.53. Reactanții comuni pentru alcoolul izopropilic și alcoolul terț-butilic sunt:
1. K 2. CH_3COCl 3. CH_3COOH
4. soluția de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4.

10.54. Se consideră sinteza din schema 10.11. Referitor la compusul e sunt corecte afirmațiile:
1. este o substanță explozivă din care se obține dinamita;
2. este o substanță explozivă din care se obține trotilul;
3. pentru a obține 1 kmol de e, cu un randament de 80%, sunt necesari 28 m^3 (c.n.) de propenă;
4. substanța e este un nitroderivat stabil.

10.55. Se consideră sinteza:

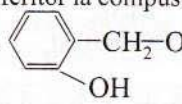
$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[Ag,\ 250°C]{+1/2O_2} a \xrightarrow{+H_2O} b$$

Referitor la substanța b sunt corecte afirmațiile:
1. conține 51,61% oxigen;
2. tratat cu o soluție acidă de $KMnO_4$ în exces formează CO_2 și H_2O;
3. se folosește la obținerea antigelului;
4. se poate obține și prin barbotarea etenei prin soluția slab bazică de $KMnO_4$.

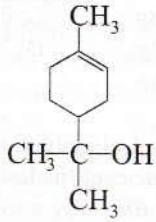
10.56. Referitor la reacția:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3{-}CH_2{-}OH + 2CO_2$$

sunt corecte afirmațiile:
1. este un proces de fermentație ce are loc sub acțiunea enzimelor din drojdia de bere;
2. este procesul de fermentație acetică;
3. conduce la o soluție ce conține 12-18% alcool etilic;
4. reprezintă procesul de obținere a oțetului din vin.

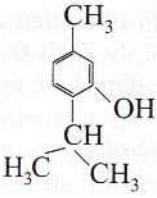
10.57. Referitor la compusul dihidroxilic A, cu structura  , sunt corecte afirmațiile:
1. un mol de A reacționează cu doi moli de NaOH;
2. un mol de A reacționează cu cel mult 1 mol de $(CH_3{-}CO)_2O$;
3. nu decolorează soluția acidă de $KMnO_4$;
4. prezintă legături de hidrogen intermoleculare.

10.58. Terpinolul are miros de liliac și este utilizat în parfumerie.



Un mol de terpinol reacționează cu:
1. 1L de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ 1M;
2. 162g de HBr;
3. 4 kg de soluție de Br_2 4%;
4. 39g de K.

10.59. Referitor la timol, substanță organică cu structura:



Schema 10.11.

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(500°C)} a \xrightarrow[-HCl]{+H_2O(NaOH)} b \xrightarrow{+Cl_2(CCl_4)} c \xrightarrow[-2HCl]{+2H_2O(NaOH)} d \xrightarrow[-3H_2O]{+3HNO_3} e$$

sunt corecte afirmațiile:

1. este un alcool terțiar;
2. este un fenol;
3. reacționează cu: HCl, CH_3—COONa;
4. reacționează cu: $KMnO_4$ și H_2SO_4, HNO_3, KOH.

10.60. Un mol de compus organic A, obținut prin oxidarea izobutenei cu reactivul Baeyer, reacționează cu:

1. 1L de soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ 1/3M, la timp scurt de reacție;
2. 46g de Na;
3. 400g de soluție de H_2SO_4 49%, la ușoară încălzire;
4. 400g de soluție de NaOH 20%.

10.61. Prin tratarea fenolului cu soluție de brom în exces se obține un compus A ce conține 72,5% Br. Referitor la compusul A sunt corecte afirmațiile:

1. nu reacționează cu NaOH;
2. are masa moleculară mai mică decât cea a fenolului;
3. are denumirea 3,5-dibromofenol;
4. are denumirea 2,4,6-tribromofenol.

10.62. Compusul aromatic A cu formula procentuală: 77,77% C, 14,81% O, 7,4% H are masa atomilor de carbon cu 60 mai mare decât suma maselor atomilor de oxigen și hidrogen din moleculă. Compusul A nu reacționează cu metalele active, cu bazele tari, dar reacționează cu acidul iodhidric. Compusul A este izomer de funcțiune cu:

1. alcoolul benzilic;
2. 2-feniletanolul;
3. p-crezolul;
4. 4-etilfenolul.

10.63. Compusul monohidroxilic aromatic A are NE=7, conține 11,11% O și în prezență de $FeCl_3$ dă o colorație verde. Compusul A inițiază următoarea sinteză:

$$A \xrightarrow[-H_2O]{+KOH} a \xrightarrow[-KCl]{+CH_3—CO—Cl} b$$

Referitor la compusul b sunt corecte afirmațiile:

1. conține 17,2% O;
2. este un ester al α-naftolului;
3. are denumirea acetat de 2-naftil;
4. este izomer de funcțiune cu etil-2-naftil-eterul.

10.64. Într-un balon cotat cu volumul de 500 mL se introduce o probă de fenolat de sodiu (C_6H_5ONa) pur și apoi apă distilată până la semn. Soluția rezultată are pH=10. Cunoscând $Ka_{(C_6H_5OH)} = 10^{-10}$ mol/L, masa probei de fenolat de sodiu este:

1. 0,0232g;
2. $116 \cdot 10^{-4}$g;
3. 116g;
4. 11,6mg.

10.65. Se consideră compușii hidroxilici: alcool etilic (A), glicol (B), fenol (C), pirocatechină (D), hidrochinonă (E), dimetileter (F). Sunt corecte afirmațiile:

1. solubilitatea în apă crește în ordinea: C<E<B;
2. punctele de topire cresc în ordinea: C<D<E;
3. punctele de fierbere cresc în ordinea: F<A<B;
4. toți compușii au moleculele asociate prin legături de hidrogen.

10.66. Despre o soluție de 2,4,6-trinitrofenol (acid picric) cu pH=2 ($pk_a = 0,25$) sunt corecte afirmațiile:

1. are concentrația de cel puțin 10^{-2}mol/L;
2. în 500 mL de soluție se află cel puțin 1,145 g de acid picric;
3. 0,1 L de soluție reacționează cu cel puțin 2 mL de soluție de NaOH 0,5 M;
4. concentrația ionilor picrat ($C_6H_2(NO_2)_3O^-$) este egală cu 10^{-2} M.

11 Amine și nitroderivați

Amine

Caracterizare generală

• Aminele sunt compuși organici care au în molecula lor una sau mai multe grupe —NH_2 (amino). Aminele provin teoretic din amoniac (NH_3) prin substituirea atomilor de hidrogen cu radicali hidrocarbonați.

Exemple: CH_3-NH_2 metilamină; $CH_3-NH-C_6H_5$ N-metilfenilamină; $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}-CH_3$ trimetilamină

• Pentru amine se pot indica mai multe formule generale în funcție de particularitățile lor structurale. La determinarea acestora se ține seama de faptul că introducerea unei grupe amino în molecula unei hidrocarburi conduce la mărirea numărului de atomi de hidrogen cu o unitate (—C—H, —C—NH_2).

Exemplu: $C_nH_{2n-5}N$ (monoamine provenite de la arene mononucleare cu catenă laterală saturată)

• Aminele au structuri foarte diferite și diferențele structurale reprezintă criterii de clasificare (schema 11.1.).

Schema 11.1.

Amine

→ **după numărul radicalilor organici legați de atomul de azot**

- **amine primare** Ex: CH_3-NH_2
  De atomul de azot se leagă un singur radical organic.
- **amine secundare** Ex: $CH_3-NH-CH_3$
  De atomul de azot se leagă doi radicali organici.
- **amine terțiare** Ex: $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{N}}-C_6H_5$
  De atomul de azot se leagă trei radicali organici.

→ **după natura radicalului organic**

- **amine alifatice** Ex: CH_3-NH_2, $CH_3-NH-CH_2-CH_3$
  Atomul de azot din grupa amino se leagă numai de atomi de carbon saturați.
- **amine aromatice** Ex: $C_6H_5-NH_2$, $C_6H_5-NH-CH_3$.
  Atomul de azot din grupa amino se leagă de cel puțin un nucleu aromatic.

→ **după numărul grupelor amino din moleculă**

- **monoamine** Ex: $CH_3-CH_2-NH_2$
  În moleculă se află o singură grupă amino.
- **poliamine** Ex: $H_2N-C_6H_4-NH_2$
  În moleculă se află două sau mai multe grupe amino.

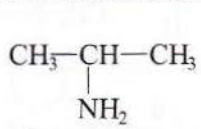
Denumire

Structurile foarte diferite ale aminelor au impus mai multe variante de denumire a acestora.

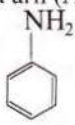
• Pentru monoamine primare de tipul R—NH_2 sau Ar—NH_2, sunt recomandate următoarele reguli:

a) numele radicalului alchil (R—) sau aril (Ar—) + amină;

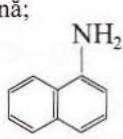
Exemple:



izopropilamină



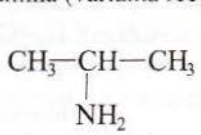
fenilamină



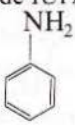
1-naftilamină

b) indice care precizează poziția grupei amino în catenă + numele hidrocarburii de bază (RH sau ArH) + amină (variantă recomandată de IUPAC).

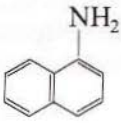
Exemple:



2-propanamină
sau propan-2-amină



benzenamină

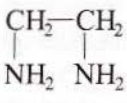


1-naftalenamină

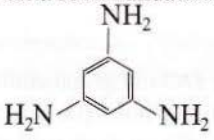
• Pentru diaminele sau poliaminele primare de tipul H_2N—R—NH_2 sau H_2N—Ar—NH_2, sunt recomandate următoarele reguli:

a) indici de poziție pentru grupele amino + numele hidrocarburii de bază + prefix pentru numărul grupelor amino + amină (variantă recomandată de IUPAC);

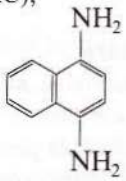
Exemple:



1,2-etandiamină



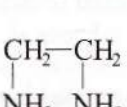
1,3,5-benzentriamină



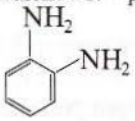
1,4-naftalendiamină

b) numele radicalului divalent, trivalent etc. + prefix pentru numărul grupelor amino + amină.

Exemple:



etilendiamină

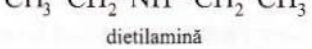


1,2-fenilendiamină

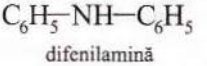
• Pentru aminele secundare și terțiare care conțin radicali identici de tipul: R_2NH și R_3N sau Ar_2NH și Ar_3N, se recomandă următoarea regulă:

prefix pentru numărul radicalilor + numele radicalului (R— sau Ar—) + amină.

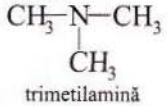
Exemple:



dietilamină



difenilamină



trimetilamină

• Pentru aminele secundare și terțiare care conțin radicali diferiți, ca de exemplu: R_1—NH—R_2, R_1—N(—R_3)—R_2, Ar_1—NH—Ar_2, Ar—N(—R_2)—R_1, se recomandă următoarele variante:

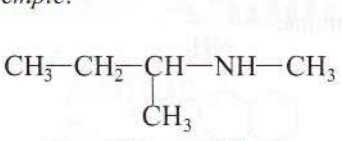
a) denumirea lor ca derivați N - substituiți ai unei amine primare, după următoarea regulă

(variantă recomandată de IUPAC):

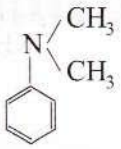
N + numele radicalului legat de azot + numele aminei primare;

Ca radical al aminei primare se alege radicalul cu structură mai complexă sau, mai explicit, radicalul prioritar în ordinea: radicalul aromatic polinuclear, radicalul aromatic mononuclear, radicalul alifatic cu catena cea mai lungă.

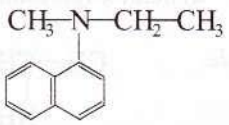
Exemple:



N-metil-2-butanamină
N-metilbutan-2-amină



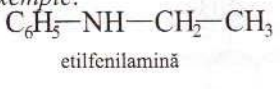
N,N-dimetilbenzenamină



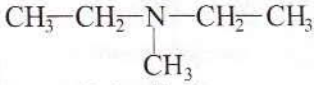
N-etil-N-metil-1-naftalenamină

b) numele radicalilor (R— sau Ar—) citați în ordine alfabetică + amină.

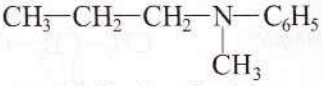
Exemple:



etilfenilamină



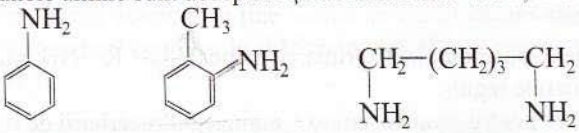
dietilmetilamină



fenilmetilpropilamină

• Pentru unele amine sunt acceptate și denumiri mai vechi, mult utilizate.

Exemple:



anilină o-toluidină cadaverină

Structură

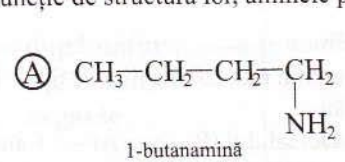
• Ca și în amoniac, atomul de azot din grupa amino este hibridizat sp^3. În amine, atomul de azot stabilește 3 covalențe σ cu atomii de hidrogen sau carbon și are un orbital sp^3 dielectronic. Aminele au o structură de piramidă turtită cu bază triunghiulară în vârful căreia se află atomul de azot. Unghiurile dintre covalențele H—N—H, H—N—C sau C—N—C diferă în funcție de structura aminei și este mai mare decât în amoniac.

• Legătura N—H din amine este slab polară și generează legături de hidrogen mai slabe decât cele generate de grupa —OH.

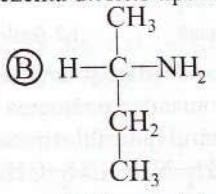
Izomerie

În funcție de structura lor, aminele pot prezenta diferite tipuri de izomerie.

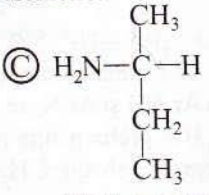
Exemplu:



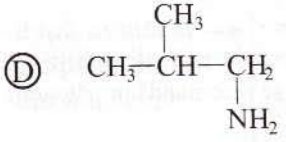
Ⓐ 1-butanamină
butilamină



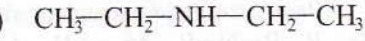
Ⓑ (S)-2-butanamină
(S)-sec-butilamină



Ⓒ (R)-2-butanamină
(R)-sec-butilamină



Ⓓ 2-metil-1-propanamină
izobutilamină

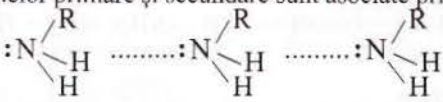


Ⓔ dietilamină

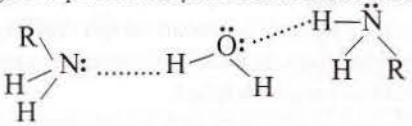
A și D (izomeri de catenă), A și B (izomeri de poziție), B și C (enantiomeri), A și E (izomeri de compensație).

Proprietăți fizice

• Moleculele aminelor primare și secundare sunt asociate prin legături de hidrogen slabe.

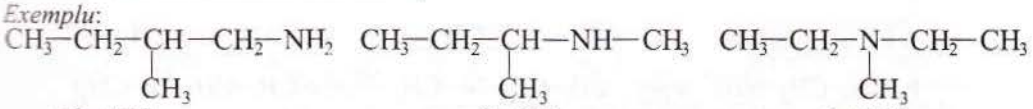


Legăturile de hidrogen se pot stabili și între moleculele aminelor și moleculele apei.



• La temperatura obișnuită, aminele inferioare sunt gaze, iar aminele cu mase moleculare mai mari sunt lichide sau solide. Punctele de fierbere cresc odată cu mărirea catenei și cu introducerea mai multor grupe amino în moleculă și scad pentru aminele izomere în ordinea: amine primare > amine secundare > amine terțiare.

Exemplu:



p.f.=+97°C p.f.=+84°C p.f.=+65°C

• Aminele inferioare sunt solubile în apă. Solubilitatea aminelor în apă scade cu cât radicalul hidrocarbonat este mai mare. Anilina este puțin solubilă în apă, soluția saturată de anilină are concentrația de 3,4%.

• Aminele inferioare au miros de amoniac. Proaspăt distilată, anilina este un lichid incolor. În contact cu aerul, în timp, se colorează în galben până la brun.

Proprietăți chimice

Comportarea chimică a aminelor este determinată de grupa amino și de natura radicalului organic.

1. Caracterul bazic

Atomul de azot din amoniac și din amine posedă o pereche de electroni neparticipanți la legătură de care se poate lega covalent coordinativ un proton. De aceea, amoniacul și aminele au caracter bazic și pot reacționa cu substanțele donoare de protoni (apa și acizii).

1.1. Reacția de ionizare

• Ca și amoniacul, la dizolvarea în apă, aminele solubile ionizează, într-o reacție de echilibru, formând hidroxizi complet ionizați (vezi pag. 357 - 358).

Exemple:

amoniac amoniu metilamină metilamoniu

• Caracterul bazic al aminelor crește în ordinea:

1.2. Reacția cu acizii minerali

• Aminele reacționează cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4) acceptând protonii cedați de acizi

și formează săruri de alchilamoniu, solubile în apă. Reacția servește la solubilizarea aminelor insolubile în apă.

Exemple: $CH_3—NH_2 + HCl \rightarrow CH_3—NH_3^+Cl^-$ (metilamină → clorură de metilamoniu); $C_6H_5—NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5—NH_3^+Cl^-$ (fenilamină → clorură de fenilamoniu)

• Aminele pot fi deplasate din sărurile lor de bazele mai tari.

Exemplu: $CH_3—NH_3^+Cl^- + NaOH \rightarrow CH_3—NH_2 + NaCl + H_2O$ (clorură de metilamoniu → metilamină)

2. Reacția de alchilare

• În reacția cu compușii halogenați de tipul $R—CH_2—X$ sau $R_2CH—X$, atomii de hidrogen din grupa amino sunt substituiți cu radicali hidrocarbonați (vezi pag. 126).

Intermediar se obțin halogenuri de alchilamoniu care în prezența unei baze sau a aminei în exces cedează protoni, generând amina alchilată.

Exemplu:

$$CH_3—CH_2—NH_2 \xrightarrow{+CH_3—I} CH_3—CH_2—\overset{+}{N}HI^-(CH_3) \underset{-BHI}{\overset{+B:}{\rightleftharpoons}} CH_3—CH_2—NH—CH_3 \xrightarrow{+CH_3—I}$$

etanamină — iodură de etilmetilamoniu — N-metiletanamină

$$\rightarrow CH_3—CH_2—\overset{+}{N}HI^-(CH_3) \underset{-BHI}{\overset{+B:}{\rightleftharpoons}} CH_3—CH_2—N(CH_3)—CH_3 \xrightarrow{+CH_3I} CH_3—CH_2—\overset{+}{N}(CH_3)_2—CH_3I^-$$

iodură de etildimetilamoniu — N,N-dimetiletanamină — iodură de etiltrimetilamoniu

Reacția reprezintă o metodă de obținere a aminelor secundare și terțiare care au în moleculă radicali hidrocarbonați diferiți.

• Se pot utiliza și alți agenți de alchilare: sulfați acizi de alchil ($R—OSO_3H$), alcooli (CH_3OH), oxid de etenă (vezi pag. 285).

3. Reacția de acilare

a) $R—NH_2 + R'—COOH \xrightarrow{-H_2O} R—NH—CO—R'$ (amină primară → amidă N-substituită)

Condiții:
• încălzire la temperaturi mai ridicate.

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup NH + R'—COOH \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup N—CO—R'$$

amină secundară → amidă N,N-disubstituită

b) $R—NH_2 + R'—COCl \xrightarrow{-HCl} R—NH—CO—R'$

Condiții:
• mediu anhidru (eter, benzen), prezența unei baze organice, încălzire slabă.

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup NH + R'—COCl \xrightarrow{-HCl} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup N—CO—R'$$

c) $R—NH_2 + (R'—CO)_2O \xrightarrow{-R'COOH} R—NH—CO—R'$

Condiții:
• temperaturi obișnuite sau încălzire slabă.

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup NH + (R'—CO)_2O \xrightarrow{-R'COOH} \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup N—CO—R'$$

• Aminele primare și secundare, care au atomi de hidrogen legați de atomul de azot, reacționează relativ ușor cu acizi carboxilici (a), cu clorurile acizilor carboxilici (b) și cu anhidridele

acizilor carboxilici (c) formând amine acilate. Din punct de vedere chimic, aminele acilate sunt amide substituite de azot. Prin acilare, aminele își pierd caracterul bazic (vezi capitolul 22).

Exemple: $CH_3-NH_2 + CH_3-COOH \longrightarrow CH_3-NH-CO-CH_3 + HCl$

metilamină — acid acetic — N-metilacetamidă

$C_6H_5-NH_2 + C_6H_5-CO-Cl \longrightarrow C_6H_5-NH-CO-C_6H_5 + HCl$

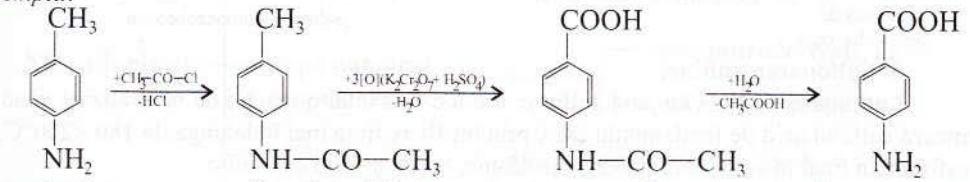
fenilamină (anilină) — clorură de benzoil — N-fenilbenzamiidă (benzoilanilină)

$CH_3-NH-CH_3 + (CH_3-CO)_2O \longrightarrow CH_3-N(CH_3)-CO-CH_3 + CH_3-COOH$

dimetilamină — anhidridă acetică — N,N-dimetilacetamidă

• Acilarea aminelor reprezintă o metodă de protejare a grupei amino față de unii reactanți care ar putea modifica această grupă (de exemplu: agenți oxidanți, acid azotic, halogeni). Prin hidroliză acidă sau bazică aminele acilate regenerează aminele din care provin.

Exemplu:



p-aminotoluen (p-toluidină) — N-acetil-p-toluidină — acid p-acetilaminobenzoic — acid p-aminobenzoic (vitamina H)

4. Reacția de diazotare și reacția de cuplare

4.1. Reacția de diazotare a aminelor primare aromatice

$Ar-NH_2 + HNO_2 + H^+ \longrightarrow Ar-N\equiv N^+ + 2H_2O$ *Condiții*: temperaturi scăzute (0-5°C).

• Aminele primare aromatice ($Ar-NH_2$) reacționează ușor cu acidul azotos (HNO_2) în prezența unui acid mineral, formând săruri de arendiazoniu ($Ar-N\equiv N^+X^-$). Acidul azotos se obține chiar în mediul de reacție din azotit de sodiu ($NaNO_2$) și acidul mineral aflat în exces.

$NaNO_2 + HCl \longrightarrow HNO_2 + NaCl$

Exemplu: $C_6H_5-NH_2 + HNO_2 + HCl \xrightarrow{(0-5°C)} C_6H_5-N\equiv N^+Cl^- + 2H_2O$

anilină — clorură de benzendiazoniu

• Cu unele excepții, sărurile de arendiazoniu sunt solbuile în apă și sunt stabile numai în soluții apoase la temperaturi scăzute (0-5°C). Prin concentrarea soluțiilor se descompun, iar prin încălzirea soluțiilor la circa 50°C hidrolizează, conducând la fenoli.

Exemplu: $C_6H_5-N\equiv N^+Cl^- + H_2O \xrightarrow{(50°C)} C_6H_5-OH + N_2 + HCl$

• Aminele alifatice primare formează alcooli în reacție cu acidul azotos.

Exemplu: $CH_3-CH_2-NH_2 + HNO_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-OH + N_2 + H_2O$

4.2. Reacția de cuplare a sărurilor de diazoniu

$Ar-N\equiv N^+X^- + C_6H_5-Y \xrightarrow{-HX} Ar-N=N-C_6H_4-Y$

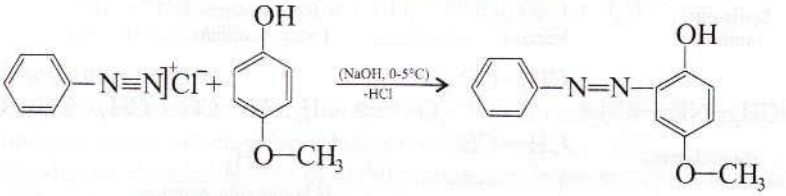
Condiții:
• mediu bazic pentru fenoli;
• mediu acid pentru amine.

unde: Y = —OH, —O—R, $—NH_2$, $—NR_2$ etc.

Sărurile de arendiazoniu dau reacții de cuplare cu fenolii sau cu aminele aromatice, conducând la coloranți azoici (vezi pag. 283, 284) care au ca structură de bază un azoderivat (Ar—N=N—Ar).

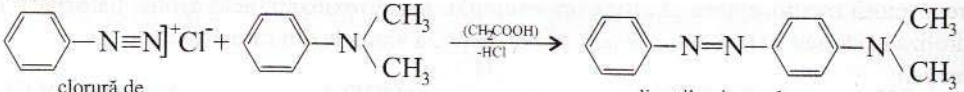
Fenolii dau reacția de cuplare în poziția pară față de grupa hidroxil, iar dacă această poziție este ocupată reacția este orientată în poziția orto față de hidroxil.

Exemplu:



Aminele aromatice dau reacția de cuplare în poziția para față de grupa amino.

Exemplu:

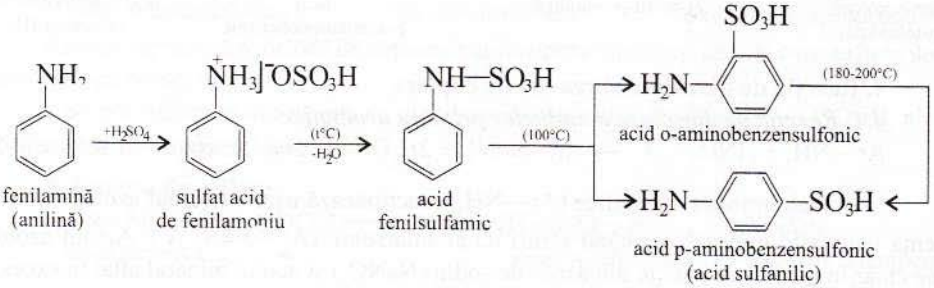


clorură de benzendiazoniu

p-dimetilaminoazobenzen

5. Sulfonarea anilinei

La tratarea anilinei cu acid sulfuric, are loc mai întâi o reacție de neutralizare când se formează sulfatul acid de fenilamoniu care, prin încălzire timp mai îndelungat la 180 - 200°C, se transformă în final în acid p-aminobenzensulfonic, numit și acid sulfanilic.



fenilamină (anilină)

sulfat acid de fenilamoniu

acid fenilsulfamic

acid p-aminobenzensulfonic (acid sulfanilic)

Acidul sulfanilic este un intermediar important în industria coloranților.

Metode de obținere a aminelor

1. Alchilarea amoniacului și a aminelor (vezi pag. 126)

2. Reducerea nitroderivaților (vezi pag. 172)

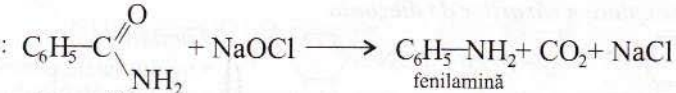
3. Reducerea nitrililor (vezi pag. 341-344)

4. Reducerea amidelor (vezi pag. 341-344)

5. Degradarea Hoffmann

Prin tratarea cu soluții alcaline de hipoclorit de sodiu (NaOCl) sau hipobromit de sodiu (NaOBr), amidele trec în amine cu un atom de carbon mai puțin în moleculă.

Exemplu:



benzamidă

fenilamină

Utilizări

Aminele sunt intermediari importanți în multe sinteze organice (medicamente, acceleratori de vulcanizare, coloranți etc.).

Nitroderivați

Caracterizare generală

• Nitroderivații sunt compuși organici care conțin în molecula lor una sau mai multe grupe nitro (—NO_2) legate de un radical hidrocarbonat.

Exemple: $CH_3—NO_2$ (nitrometan) $C_6H_5—NO_2$ (nitrobenzen)

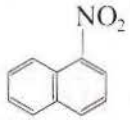
• Nitroderivații au structuri foarte diferite și sunt clasificați după mai multe criterii.

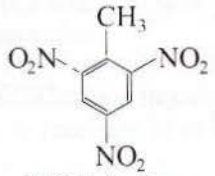
Nitroderivați
- după natura radicalului organic → **alifatici** Ex: A; **aromatici** Ex: D
- după numărul grupelor nitro → **mononitroderivați** Ex: A; **polinitroderivați** Ex: E
- după natura atomului de carbon de care se leagă grupa nitro → **primari** Ex: A; **secundari** Ex: B; **terțiari** Ex: C

Ⓐ $CH_3—CH_2—NO_2$ nitroetan

Ⓑ $CH_3—CH(NO_2)—CH_3$ 2-nitropropan

Ⓒ $CH_3—C(CH_3)(NO_2)—CH_2—CH_3$ 2-nitro-2-metilbutan

Ⓓ  1-nitronaftalen

Ⓔ  2,4,6-trinitrotoluen

• Pentru determinarea formulei generale a unei serii de nitroderivați, se ține seamă că fiecare grupă NO_2 înlocuiește un atom de hidrogen din hidrocarbura considerată și are NE=1.

Exemple: $C_nH_{2n-7}NO_2$ (mononitroderivați proveniți de la o arenă mononucleară cu catenă laterală saturată)

$C_nH_{2n-1}NO_2$ (mononitroderivați cu NE=2)

Denumire

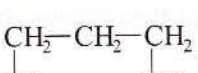
Denumirea nitroderivaților se stabilește după una dintre următoarele reguli:

a) nitro + numele hidrocarburii;

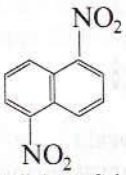
Exemple: $CH_3—NO_2$ (nitrometan) $C_6H_5—NO_2$ (nitrobenzen)

b) indici de poziție pentru poziția grupelor nitro + prefix pentru numărul grupelor nitro + numele hidrocarburii.

Exemple:



1,3-dinitropropan



1,5-dinitronaftalen

Izomerie

În funcție de complexitatea moleculei, nitroderivații pot prezenta multe tipuri de izomerie. Mononitroderivații sunt izomeri de funcțiune cu aminoacizii.

Exemple: $CH_3—CH_2—CH_2—NO_2$ (1-nitropropan) $CH_3—CH(NH_2)—COOH$ (acid 2-aminopropanoic)

Proprietăți fizice

Nitroderivații sunt substanțe lichide sau solide, insolubile în apă, solubile în solvenți organici (alcooli, eteri, benzen). Nitroderivații sunt toxici. Nitrobenzenul are miros de migdale amare.

Proprietăți chimice

Cea mai importantă reacție chimică a nitroderivaților este **reacția de reducere la amine primare**.

a) $R—NO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow R—NH_2 + 2H_2O$

b) $R—NO_2 + 3H_2 \rightarrow R—NH_2 + 2H_2O$

Condiții:
a) metale (Fe, Zn) și acizi (HCl);
b) catalizatori (Ni, Pd, Pt).

Exemple: $CH_3—NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3—NH_2 + 2H_2O$
(nitrometan → metilamină)

$C_6H_5—NO_2 + 6H^+ + 6e^- \xrightarrow{(Fe+HCl)} C_6H_5—NH_2 + 2H_2O$
(nitrobenzen → fenilamină)

Metode de obținere

1. Din derivați halogenați alifatici de tipul: $R—CH_2X$ și R_2CHX și azotit de argint ($AgNO_2$)

$R—X + AgNO_2 \rightarrow R—NO_2 + AgX$

Exemplu: $CH_3—CH(Cl)—CH_3 + AgNO_2 \longrightarrow CH_3—CH(NO_2)—CH_3 + AgCl$
(2-cloropropan → 2-nitropropan)

2. Nitrarea hidrocarburilor aromatice (vezi pag. 103)

$Ar—H + HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} Ar—NO_2 + 2H_2O$

Utilizări

Nitroderivaţii aromatici sunt utilizaţi în industria coloranţilor. Trotilul sau 2,4,6-trinitrotoluenul este utilizat ca exploziv în scopuri militare (proiectile, bombe) şi în scopuri paşnice (exploziv pentru mine).

PROBLEME

11.1. Să se determine formula moleculară a următorilor compuşi organici ce conţin azot:

a) poliamina cu formula brută C_3H_4N pentru care diferenţa dintre masa relativă a atomilor de carbon şi masa relativă a atomilor de azot dintr-o moleculă este 44;

b) monoamina care conţine 8,917% N şi provine de la o arenă cu NE=7;

c) diamina cu compoziţia procentuală de masă: 40% C, 13,33% H, 46,66% N;

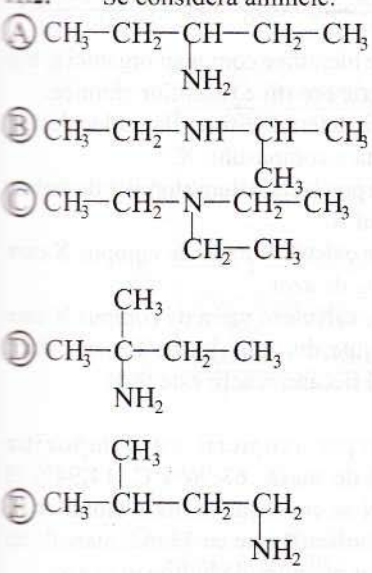
d) poliamina cu formula brută C_5H_7N şi NE=5;

e) monoamina care conţine 65,73% C şi provine de la o hidrocarbură saturată cu catenă aciclică;

f) polinitroderivatul cu compoziţia procentuală de masă: 37% C, 2,2% H, 18,5% N, 42,29% O şi masa molară $\mu = 227$ g/mol;

g) polinitroderivatul cu formula brută $C_2H_2NO_2$ care are molecula formată din 16 atomi.

11.2. Se consideră aminele:



a) Să se precizeze denumirea fiecărei amine.

b) Să se identifice aminele izomere şi să se precizeze în ce relaţie de izomerie se află.

11.3. Se consideră monoaminele cu NE=0 care conţin 65,75% C.

a) Să se determine formula moleculară a acestor amine.

b) Să se scrie formulele structurale ale aminelor izomere cu această formulă moleculară şi să se precizeze în ce relaţie de izomerie se află.

c) Să se indice denumirea fiecărei amine.

d) Să se identifice izomerul care are în moleculă cel mai mare număr de atomi de carbon nulari şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice prin care se poate obţine acest izomer pornind de la amoniac.

e) Să se identifice izomerii care au în moleculă un singur atom de carbon secundar şi să se compare caracterul lor bazic cu cel al izomerului identificat la punctul d.

11.4. Se consideră monoaminele care conțin 13,084% N și provin de la o arenă mononucleară cu catenă laterală saturată.

a) Să se determine formula moleculară a acestor amine.

b) Să se scrie formulele plane ale aminelor izomere cu această formulă moleculară și să se precizeze în ce relație de izomerie se află.

c) Să se indice denumirea fiecărei amine.

d) Să se identifice izomerul cu bazicitatea cea mai mare și să se indice etapele obținerii lui din benzen.

e) Să se identifice izomerul care are în moleculă un atom de carbon nular și să se indice etapele obținerii lui din benzen.

f) Să se calculeze masa de izomer identificat la punctul e care se poate obține din 531,82 mL de benzen ($\rho_{C_6H_6} = 0{,}88$ g/cm^3), dacă randamentul global al transformării este de 90%.

11.5. Se consideră mononitroderivații cu NE=5 care au în moleculă un număr egal de atomi de carbon și de hidrogen.

a) Să se determine formula moleculară a acestor nitroderivați.

b) Să se scrie formulele plane ale nitroderivaților izomeri cu această formulă moleculară și să se precizeze în ce relație de izomerie sunt.

c) Să se indice denumirea fiecărui nitroderivat.

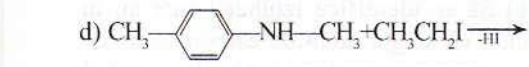
d) Să se identifice izomerul care se poate obține dintr-un compus halogenat și azotit de argint și să se indice etapele obținerii lui din benzen.

11.6 Să se completeze ecuațiile următoarelor reacții chimice:

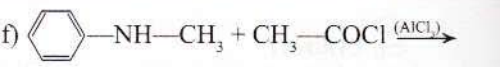
a) $CH_3—CH_2—NH_2 + H_2O \rightleftharpoons$

b) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}—CH_2—CH_3 + HCl \rightarrow$

c) $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2 + CH_3—Cl \xrightarrow[-HCl]{}$

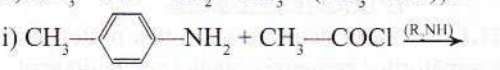
d) 

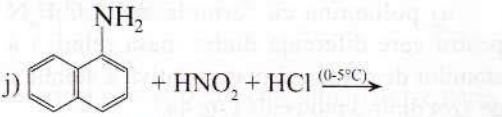
e) $CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}—CH_2—CH_3 + CH_3—I \rightarrow$

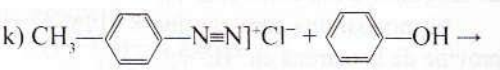
f) 

g) $CH_3—\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3 + CH_3—COOH \xrightarrow{(t°C)}$

h) $CH_3—NH—CH_2—CH_3 + (CH_3—CO)_2O \rightarrow$

i) 

j) 

k) 

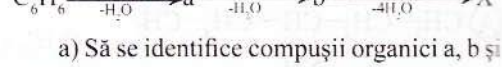
11.7. Pentru sintezele de mai jos, să se identifice etapele intermediare și condițiile de reacție și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

a) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5—\overset{+}{N}H_2—CH_3]Cl^-$

b) $CH_3—CH=CH_2 \rightarrow CH_3—\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}—CH_3$

c) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5—CH_2—NH—CH_3$

11.8. Compusul organic X se poate obține conform schemei de reacții:



a) Să se identifice compușii organici a, b și X și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se determine formula moleculară și formula brută a compusului X.

c) Să se precizeze natura atomilor de carbon din compusul X.

d) Să se calculeze masa de compus X care conține 280 g de azot.

e) Să se calculeze masa de compus X care se poate obține din 46,8 kg de benzen, dacă randamentul fiecărei reacții este 90%.

11.9. Despre izomerii cu compoziția procentuală de masă: 68,96% C, 14,94% H și 16,09% N se cunoaște că masa atomilor de carbon din moleculă este cu 33 mai mare decât suma maselor atomilor de hidrogen și azot.

a) Să se determine formula moleculară a acestor izomeri.

b) Să se indice formulele plane și denumirile izomerilor cu această formulă moleculară (fără stereoizomeri).

c) Să se identifice izomerii care nu pot da reacții de acilare.

d) Să se identifice izomerul care are în moleculă un atom de carbon cuaternar și să se indice ecuația unei reacții de reducere din care să rezulte acest izomer.

e) Să se identifice izomerii care au în moleculă patru atomi de carbon primari și un atom de carbon secundar și să se indice ecuațiile reacțiilor de obținere a acestor izomeri din amoniac și compuși halogenați.

f) Să se indice ecuațiile reacțiilor de obținere din amide a izomerilor identificați la punctele d și e.

11.10. Se consideră izomerii cu formula procentuală: 61,01% C, 15,25% H și 23,73% N și masa moleculară M=59.

a) Să se determine formula moleculară a acestor izomeri.

b) Să se identifice izomerii care pot da reacții de acilare și să se ordoneze acești izomeri în funcție de bazicitatea lor.

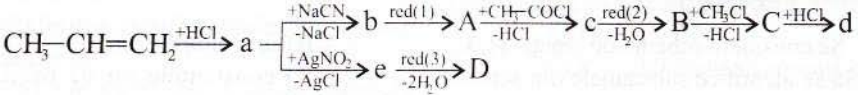
c) Să se identifice izomerii care pot reacționa cu acidul azotos cu formare de alcooli și să se indice structura nitrililor și a nitroderivaților care pot forma prin reducere acești izomeri.

d) Să se identifice izomerul cu bazicitatea cea mai mare și să se indice ecuațiile reacțiilor de obținere a acestui izomer din amine.

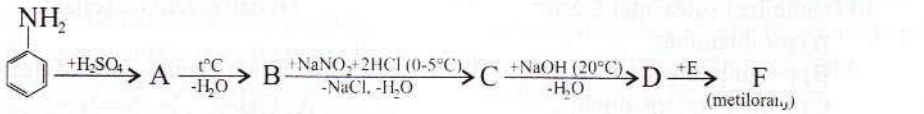
11.11. Se consideră schema de reacții 11.1.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

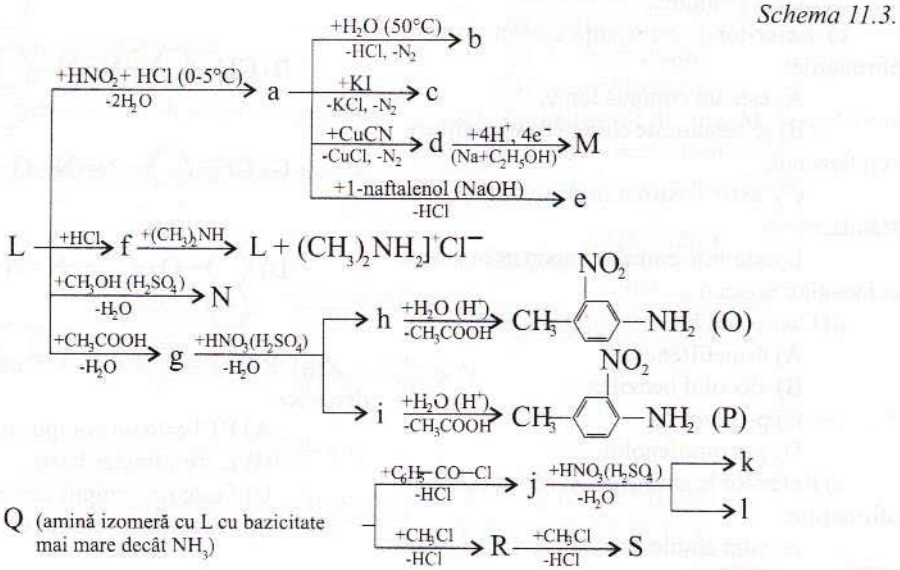
Schema 11.1.



Schema 11.2.



Schema 11.3.



b) Să se indice denumirile aminelor A, B, C, D.

c) Să se indice condițiile de reacție pentru reacțiile de reducere notate cu 1, 2 și 3.

d) Să se identifice amina cu bazicitatea cea mai mare și să se ordoneze substanțele c, B, A în sensul descrescător al bazicității.

e) Să se precizeze care dintre reacții pune în evidență caracterul bazic al unei amine.

11.12. Se obțin 28,6 kg de 1-naftalenamină folosind ca materie primă naftalina.

a) Să se indice ecuațiile reacțiilor implicate în această sinteză.

b) Să se calculeze masa de naftalină de puritate 98% luată în lucru, știind că fiecare reacție implicată în această sinteză are randamentul de 90%.

c) Să se calculeze masa de soluție de acid azotic de concentrație 78,75% și masa de fier care se consumă, dacă acidul azotic și fierul se iau în exces de 10% față de cantitatea necesară reacției cu cantitatea de materie primă pură introdusă în fiecare reacție.

11.13. Se consideră schema de reacții 11.2. Compusul B, numit și acid sulfanilic, este un compus aromatic paradisubstituit, iar compusul E este o amină terțiară aromatică mononucleară care conține 79,34% C.

a) Să se identifice substanțele din schemă.

b) Să se indice structura amfionului compusului B.

c) Să se determine masa de substanță F care se obține din 9,3 kg de anilină de puritate 90%, la un randament global de 75%.

A Teste tip

11.14. Se consideră schema de reacții 11.3.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Denumirea substanței L este:

A) p-tolilamină;

B) p-aminotoluen;

C) 4-metilbenzenamină;

D) p-toluidină.

c) Referitor la substanța a sunt corecte afirmațiile:

A) este un compus ionic;

B) se denumește clorură de p-metilbenzendiazoniu;

C) este o substanță solidă foarte stabilă;

D) este un intermediar important în sinteza coloranților azoici.

d) Compusul b este:

A) 4-metilfenolul;

B) alcoolul benzilic;

C) p-crezolul;

D) p-aminofenolul.

e) Referitor la aminele L și M sunt corecte afirmațiile:

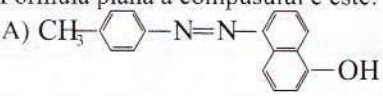
A) sunt amine aromatice;

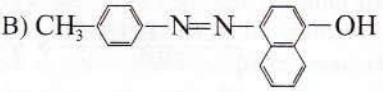
B) sunt amine primare;

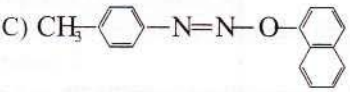
C) constantele lor de bazicitate au valori apropiate;

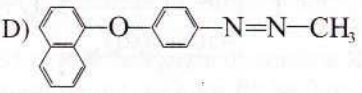
D) dau reacții de acilare.

f) Formula plană a compusului e este:

A) 

B) 

C) 

D) 

g) Reacția L+HCl → f este posibilă deoarece:

A) HCl este un compus ionic;

B) L are caracter bazic;

C) f este un compus ionic;

D) L acceptă protonul cedat de HCl.

h) Reacția dintre f și dimetilamină este posibilă deoarece:

A) L este o bază mai slabă decât dimetilamina;

B) L și dimetilamina sunt baze mai slabe decât amoniacul;

C) dimetilamina acceptă mai ușor protoni decât L;

D) L și dimetilamina au aceeași valoare pentru k_b.

i) Reacția dintre L și CH_3OH în prezență de H_2SO_4 este o reacție de:

A) acilare a grupei NH_2;

B) alchilare a unei amine;

B) alchilare a nucleului aromatic;

D) diazotare a unei amine.

j) Ordinea creșterii bazicității aminelor L, M și N este:

A) L<N<M;

B) M<N<L;

C) N<L<M;

D) L<M<N.

k) Referitor la substanțele L și g sunt corecte afirmațiile:

A) fac parte din aceeași clasă de compuși organici cu funcțiuni;

B) g este o bază mai slabă decât L;

C) L este o amină și g este o amidă;

D) g se obține prin acilarea aminei L.

l) Referitor la aminele L și Q sunt corecte afirmațiile:

A) sunt amine primare;

B) sunt izomeri de poziție;

C) ambele se pot obține prin reducerea unui nitril;

D) ambele se pot obține prin reducerea unui nitroderivat.

m) Compusul j are denumirea:

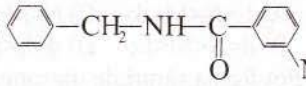
A) N-benzil-benzamidă;

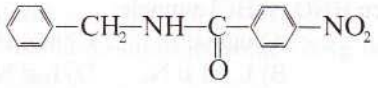
B) benzil-benzoilamină;

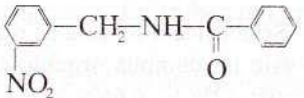
C) N-benzoil-benzilamină;

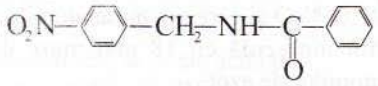
D) fenil-benzilamino-cetonă.

n) Compușii k și l au una dintre formulele plane:

A) 

B) 

C) 

D) 

o) Dintre aminele Q, R, S cea mai mare constantă de bazicitate o are amina:

A) Q; B) R;

C) S; D) toate au aceeași k_b.

11.15. Se consideră schema de reacții 11.4.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Aminele M și N sunt izomeri:

A) de catenă;

B) geometrici;

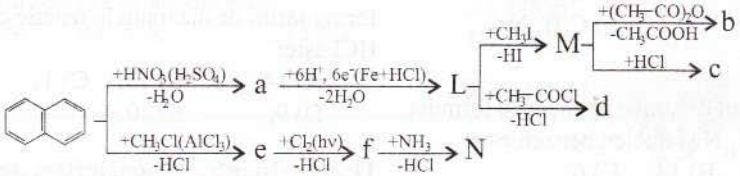
C) de compensație;

D) nu sunt izomeri.

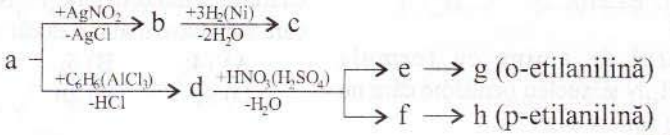
c) Referitor la amina M și cationul substanței c sunt corecte afirmațiile:

A) ambele au caracter bazic;

Schema 11.4.



Schema 11.5.



B) M are caracter bazic și cationul substanței c are caracter acid;

C) ambele au caracter acid;

D) formează o pereche de acid și bază conjugată;

d) Bazicitatea substanțelor L, M, N, d crește în ordinea:

A) L<N<M<d; C) N<M<L<d;

B) d<N<M<L; D) d<L<M<N;

e) Pot forma săruri de diazoniu în reacție cu HNO_2 și HCl aminele:

A) numai L; C) numai M;

B) L, M și N; D) L și N.

11.16. Se consideră schema de reacții 11.5. unde b este un compus organic cu formula procentuală: 32% C, 6,66% H, 18,66% N și 42,66% O și care are masa atomilor de oxigen din moleculă cu 18 mai mare decât masa atomilor de azot.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Compusul b este izomer de funcțiune cu:

A) $NH_2—CH_2—COOH$;

B) $CH_3—CH_2—O—NO$;

C) $CH_3—CH_2—O—NO_2$;

D) nu prezintă izomeri.

c) Compusul b este:

A) un nitroderivat alifatic;

B) un nitroderivat primar;

C) un nitroderivat saturat secundar;

D) un nitrat de alchil.

d) Compusul b are denumirea:

A) nitrat de etil; C) nitroetil;

B) nitroetan; D) azotil de etil.

e) Compusul e are denumirea:

A) o-nitroetilbenzen;

B) 4-nitroetilbenzen;

C) 2-nitroetilbenzen;

D) 2-fenil-1-nitroetan.

f) Tipul și condiția reacțiilor e→g și f→h sunt:

A) hidroliză, $H_2O(HO^-)$;

B) reducere, Fe+HCl;

C) reducere, Pd(C);

D) substituție, H_2(Ni).

g) Referitor la aminele g și h sunt corecte afirmațiile:

A) sunt izomeri de poziție;

B) sunt amine aromatice;

C) sunt baze mai tari decât amina c;

D) au formula moleculară $C_8H_9NO_2$.

h) Masa de amină h, de puritate 96%, obținută din 424 kg de compus d, dacă reacția de nitrare decurge cu un randament de 80% și reacția de reducere cu un randament de 90%, este:

A) 348,48 kg; C) 363 kg;

B) 504,16 kg; D) 403,33 kg.

B Teste tip

11.17. Prin combustia unei probe cu masa de 4,84 g dintr-o monoamină A au rezultat: 14,08g de CO_2, 3,96g de H_2O și 448mL de N_2 (c.n.).

Formula moleculară a monoaminei A este:

A) C_7H_9N; D) C_4H_9N;

B) $C_8H_{11}N$; E) $C_4H_{11}N$.

C) C_8H_9N;

11.18. Numărul de amine izomere cu formula moleculară $C_8H_{11}N$ și nucleu benzen este:

A) 20; B) 14; C) 6;

D) 5; E) 21.

11.19. Numărul de amine cu formula moleculară $C_8H_{11}N$ și nucleu benzenic care nu pot da reacții de acilare este:

A) 19; B) 6; C) 1;

D) 14; E) 20.

11.20. Numărul de amine cu formula moleculară $C_8H_{11}N$ și nucleu aromatic care pot forma săruri de diazoniu în reacție cu $NaNO_2$ și HCl este:

A) 14; B) 13; C) 1;

D) 9; E) 20.

11.21. Numărul de amine (fără stereoizomeri) cu formula moleculară $C_8H_{11}N$ și nucleu aromatic care sunt baze mai tari decât amoniacul este:

A) 14; B) 6; C) 1;

D) 9; E) 20.

11.22. Amina cu formula moleculară $C_8H_{11}N$ și nucleu aromatic cu bazicitatea cea mai mare este:

A) $C_6H_5—NH—CH_2—CH_3$;
B) $C_6H_5—N(CH_3)_2$;
C) $C_6H_5—CH_2—CH_2—NH_2$;
D) $C_6H_5—CH(NH_2)—CH_3$;
E) $C_6H_5—CH_2—NH—CH_3$.

11.23. Se consideră aminele:
a: butilamină; b: dietilamină;
c: N,N-dimetiletilamină.
Punctele de fierbere cresc în ordinea:

A) a<b<c; D) a<c<b;
B) b<a<c; E) c<a<b.
C) c<b<a;

11.24. Masa de fier de puritate 84% consumată pentru reducerea a 84g de 1,3-dinitrobenzen este:

A) 56g; B) 16,8 g; C) 200 g;
D) 168 g; E) 20 g.

11.25. Anilina se poate separa dintr-un amestec de compuși organici insolubili în apă prin:

A) acilare cu $CH_3—COCl$;
B) alchilare cu CH_3I;
C) acilare urmată de nitrare;
D) tratarea amestecului cu o soluție apoasă de HCl urmată de separarea stratului apos;
E) tratarea amestecului cu oxidanți energici.

11.26. Prin acilarea cu clorură de benzoil a 455 mL de anilină (p.f. 184°C și ρ=1,022 g/cm³) se obțin 935,75g de N-fenilbenzamidă. Randamentul reacției de acilare este:

A) 80%; B) 75%; C) 50%;
D) 100%; E) 95%.

11.27. O probă de benzen cu masa de 195 kg reacționează conform ecuației:

$$C_6H_6 + 2\,HNO_3 \xrightarrow{(H_2SO_4)} A + 2H_2O$$

Considerând reacțiile totale, masa de compus A rezultată și masa de amestec nitrant ce conține 63% HNO_3 utilizată sunt:

A) *420kg de o-dinitrobenzen, 500kg de* amestec nitrant;
B) 420kg de m-dinitrobenzen, 500kg de amestec nitrant;
C) 500kg de m-dinitrobenzen, 420kg de amestec nitrant;
D) 42kg de p-dinitrobenzen, 50kg de amestec nitrant;
E) 307,5kg de nitrobenzen, 250kg de amestec nitrant.

11.28. Trietilamina se poate acila cu:

A) cloruri acide; B) esteri;
C) anhidride acide;
D) acizi carboxilici;
E) nici un răspuns corect.

11.29. Se tratează cu acid azotos monoaminele primare cu NE=0 care au procentul de azot mai mare de 16,1%. Numărul alcoolilor primari (fără CH_3OH) care pot rezulta este:

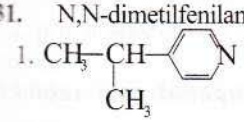
A) 3; B) 4; C) 9;
D) 7; E) 5.

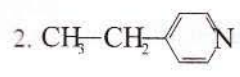
11.30. O cantitate de 0,4 moli amestec echimolecular format din monoamine saturate care conțin 31,11% N se alchilează cu iodură de metil în exces. Masa de iodură de metil necesară alchilării este:

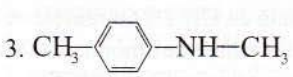
A) 140 g; B) 142 g; C) 130,2 g;
D) 145 g; E) 150 g.

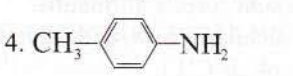
Teste tip C

11.31. N,N-dimetilfenilamina este izomeră cu:

1. 

2. 

3. 

4. 

11.32. Sunt posibile reacțiile:

1. $C_6H_5—NH_2 + CH_3—NH_3]^+Cl^- \rightarrow$
2. $C_6H_5—NH_3]^+Cl^- + NH_3 \rightarrow$
3. $C_6H_5—NH_2 + NH_4^+Cl^- \rightarrow$
4. $C_6H_5—NH_3]^+Cl^- + CH_3—NH_2 \rightarrow$

11.33. Referitor la reacția:

$(CH_3—CH_2)_2NH + H_2SO_4 \rightarrow (CH_3—CH_2)_2NH_2]^+HSO_4^-$

sunt corecte afirmațiile:

1. este o reacție cu schimb de protoni;
2. produsul de reacție se numește sulfat acid de dietilamoniu;
3. pune în evidență caracterul bazic al dietilaminei;
4. produsul de reacție este o sare de diazoniu.

11.34. N-metilpropilamina se poate obține prin tratarea propilaminei cu:

1. CH_3COOH
2. CH_3OH (300°C, H_3O^+)
3. CH_3Cl ($AlCl_3$)
4. CH_3Cl (NH_3)

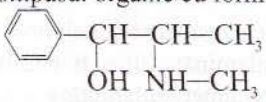
11.35. O probă cu masa de 472 g de amestec echimolecular format din aminele izomere cu formula moleculară C_3H_9N este tratat cu anhidridă acetică. Referitor la această reacție sunt corecte afirmațiile:

1. din reacție rezultă 8 moli de amină acilată;
2. se formează patru amide N-substituite;
3. masa unei amine crește cu 80%;
4. în reacție se consumă 612 g de anhidridă acetică.

11.36. O probă dintr-un amestec echimolecular, format din monoaminele izomere (fără stereoizomeri) ce conțin 19,178% N și au NE=0 este tratată cu CH_3I. Din reacție se obțin numai săruri cuaternare de amoniu. Referitor la această reacție sunt corecte afirmațiile:

1. pentru alchilarea a 58,4g de amestec se consumă 1,9 moli de CH_3I;
2. 2698g de CH_3I se consumă la alchilarea unei probe ce conține 8 moli de amine;
3. amestecul de săruri cuaternare de amoniu conține 54,21% I;
4. raportul molar iodură de trimetilalchilamoniu : iodură de dimetildialchilamoniu din amestecul de reacție este 7:1.

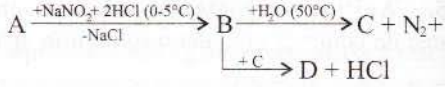
11.37. Compusul organic cu formula plană:



se numește efedrină și are un efect vasoconstrictor de durată. Un mol de efedrină poate reacționa teoretic cu:

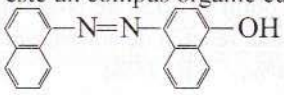
1. 1 mol de sodiu;
2. 2 moli de clorură de acetil, în mediu slab bazic;
3. 2 moli de clorură de metil, în mediu bazic;
4. 3 moli de clorură de fenil.

11.38. Se consideră schema de reacții:

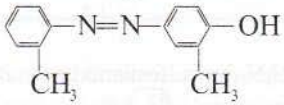


unde A este o monoamină aromatică care are grupa amino în poziția cea mai activă a nucleului aromatic. Considerând reacțiile totale, dacă se introduc în reacție 28,6g de amină A se degajă la hidroliză 4,48 L de azot (c.n.). Referitor la reacțiile de mai sus sunt corecte afirmațiile:

1. A este 1-naftilamina și C este 1-naftalenolul;
2. A este o-toluidina și C este o-crezolul;
3. D este un compus organic cu formula:



4. D este un compus organic cu formula:



11.39. 1-nitropropanul este izomer de funcțiune cu:

1. 2-nitropropan;

2. acid 2-aminopropanoic;
3. nitrat de propil ($CH_3CH_2CH_2ONO_2$);
4. nitrit de propil ($CH_3CH_2CH_2ONO$).

11.40. Referitor la p-nitroanilină (A) și p-nitrofenol (B) sunt corecte afirmațiile:
1. A este o bază mai slabă decât anilina;
2. A este o bază mai tare decât anilina;
3. B este un acid mai tare decât fenolul;
4. B este un acid mai slab decât fenolul.

11.41. Aminele izomere A: $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ și B: $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$ se obțin din benzen prin succesiunea de reacții:
1. A: nitrare, reducere, diazotare, reacție cu CuCN, reducere;
2. A: alchilare, monohalogenare fotochimică, reacție cu NaCN, reducere;
3. B: monohalogenare catalitică, alchilarea etilaminei;
4. B: alchilare, dehidrogenare, adiție de HCl, alchilarea amoniacului.

11.42. O monoamină aromatică mononucleară ce conține un atom de carbon primar și 13,084% N este izomerul cu bazicitatea cea mai mare. Sunt corecte afirmațiile:
1. este o amină primară;
2. pentru această formulă moleculară se pot scrie cinci structuri izomere;
3. se poate alchila cu maximum trei moli de CH_3I în condiții energice;
4. se diazotează cu formare de alcool.

11.43. Atomul de azot nu este legat de atomul de carbon în:
1. nitrometan;
2. nitronaftalină;
3. nitrobenzen;
4. nitroglicerină.

11.44. Despre anilină sunt corecte afirmațiile:
1. toți atomii de carbon din moleculă sunt terțiari;
2. prin nitrare directă formează orto și para nitroanilină;
3. are moleculele asociate prin legături de hidrogen;
4. este foarte solubilă în apă.

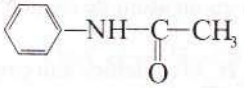
11.45. Apar legături coordinative în:
1. nitrobenzen;
2. sulfat acid de fenilamoniu;
3. clorură de benzendiazoniu;
4. azotat de amoniu.

11.46. Se consideră compusul organic A cu formula plană:

$C_6H_5—N(CH_2—CH_2—OH)_2$

Sunt corecte afirmațiile:
1. pentru a obține 18,1 kg de compus A cu un randament de 80% se utilizează 11,625 kg de anilină și 11 kg de oxid de etenă;
2. A este un compus organic cu funcțiuni mixte;
3. A are în moleculă numai atomi de carbon primari și terțiari;
4. 1 mol de A poate reacționa cu cel puțin 1 mol de $CH_3—COCl$.

11.47. Se consideră compusul organic A cu formula plană:



Sunt corecte afirmațiile:
1. în 270 mg de compus A se află $96,352 \cdot 10^{20}$ electroni π;
2. raportul dintre numărul de electroni π și numărul de electroni neparticipanți la legătură dintr-o moleculă de A este 4:3;
3. în 27 g de compus A se află $2,4088 \cdot 10^{23}$ atomi de carbon primari;
4. cantitatea de compus A care conține $6,022 \cdot 10^{23}$ atomi de azot are masa de 135 g.

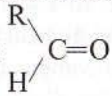
11.48. Într-un amestec de N-metiletanamină (A) și N,N-dimetiletanamină (B) cu masa de 528 g se află $72,264 \cdot 10^{23}$ atomi de carbon nulari. Sunt corecte afirmațiile:
1. raportul molar A:B din amestec este 1:1;
2. amestecul consumă la acilare maximum 4 moli de $CH_3—COCl$ sau 240g de $CH_3—COOH$;
3. amestecul conțin 21,21% azot;
4. amestecul consumă la alchilare maximum 8 moli de CH_3I.

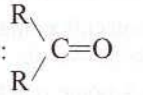
12 Compuşi carbonilici

Caracterizare generală

• Compuşii organici care conţin în moleculă grupa funcţională >C=O (grupa carbonil) se numesc compuşi carbonilici.

Compuşii carbonilici sunt:

- **aldehide:**  *Exemple:* $CH_3-CH=O$ (etanal); $C_6H_5-CH=O$ (benzencarbaldehidă (benzaldehidă)); $CH_2=O$ (metanal)

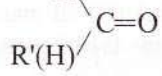
- **cetone:**  *Exemple:* $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (propanonă); $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (feniletanonă (fenil-metil-cetonă))

• Pentru a stabili formula generală a unei serii omoloage de compuşi carbonilici, se ţine seama că pentru formarea grupei >C=O se înlocuiesc doi atomi de hidrogen din molecula unei hidrocarburi cu un atom de oxigen.

Exemple:

- $C_nH_{2n}O$ (aldehide sau cetone saturate cu catene aciclice, provenite de la hidrocarburi cu formula generală C_nH_{2n+2});
- $C_nH_{2n-8}O$ (aldehide sau cetone provenite de la arene mononucleare cu catenă laterală saturată cu formula generală C_nH_{2n-6}).

Clasificare

Compuşi carbonilici 

→ **după natura radicalului hidrocarbonat** →
- **alifatici**
  - **saturaţi** Ex: A, B — R şi R' sunt radicali saturaţi.
  - **nesaturaţi** Ex: C, D — R şi R' sunt radicali nesaturaţi sau unul este nesaturat şi celălalt saturat.
- **aromatici** Ex: E, F — R şi R' sunt radicali aromatici.

→ **după numărul grupelor carbonil** →
- **monocarbonilici** Ex: A, D — Conţin o singură grupă >C=O în moleculă.
- **di - sau policarbonilici** Ex: G, H — Conţin două sau mai multe grupe >C=O în moleculă.

Exemple:

Ⓐ $CH_3-CH_2-CH=O$ propanal

Ⓑ $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$ butanonă

Ⓒ $CH_2=CH-CH=O$ propenal

Ⓓ $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ metil-vinil-cetonă

Ⓔ $C_6H_5-CH=O$ benzaldehidă

Ⓕ $C_6H_5-CO-C_6H_5$ difenil-cetonă

Ⓖ $O=CH-CH=O$ glioxal

Ⓗ $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ butandionă

Denumire

• Pentru denumirea **aldehidelor** sunt folosite mai multe variante prezentate mai jos. Variantele a, b şi c sunt recomandate de IUPAC, iar variantele d şi e indică denumiri uzuale acceptate.

a) La denumirea hidrocarburii cu aceeaşi catenă de atomi de carbon se adaugă sufixul **-al**.

Exemple: $CH_2=O$ metanal $CH_3-CH=O$ etanal

b) Se alege cea mai lungă catenă de atomi de carbon care conţine grupa —CH=O şi se denumeşte hidrocarbura corespunzătoare. Se adaugă sufixul -al la denumirea hidrocarburii. Numerotarea catenei începe de la atomul de carbon al grupei —CH=O care va avea întotdeauna indicele de poziţie 1. De la caz la caz se ţine seama şi de celelalte precizări din regulile de denumire a hidrocarburilor.

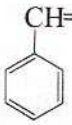
Exemple: $\overset{3}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{1}{C}H=O$ 2-propenal

$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{\underset{\underset{H_3C}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}}-\overset{2}{\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{C}}H-\overset{1}{C}H=O$ 2-etil-3,3-dimetilbutanal

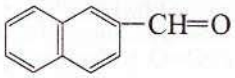
$O=CH-CH_2-CH_2-CH=O$ butandial

c) Pentru aldehidele în care grupa —CH=O este legată de un ciclu, se adaugă sufixul carbaldehidă la numele hidrocarburii cu catenă ciclică.

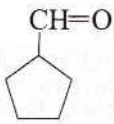
Exemple:



benzencarbaldehidă



2-naftalencarbaldehidă



ciclopentancarbaldehidă

d) Se adaugă cuvântul aldehidă înaintea denumirii acidului cu aceeaşi catenă ca şi aldehida sau se adaugă sufixul aldehidă la rădăcina denumirii acestui acid.

Exemple: $HCOOH$ acid formic; $CH_2=O$ aldehidă formică formaldehidă; CH_3-COOH acid acetic; $CH_3-CH=O$ aldehidă acetică acetaldehidă

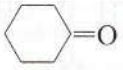
C_6H_5-COOH acid benzoic; $C_6H_5-CH=O$ aldehidă benzoică benzaldehidă; $CH_2=CH-COOH$ acid acrilic; $CH_2=CH-CH=O$ aldehidă acrilică acrilaldehidă

e) Unele aldehide au denumiri uzuale.

Exemple: $O=CH-CH=O$ glioxal; $CH_2=CH-CH=O$ acroleină

• Pentru denumirea **cetonelor** sunt folosite regulile prezentate mai jos. Variantele a și b sunt recomandate de IUPAC, iar variantele c și d indică denumiri uzuale acceptate.

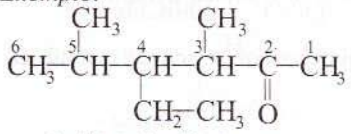
a) La denumirea hidrocarburii cu aceeași catenă de atomi de carbon se adaugă sufixul **-onă**.

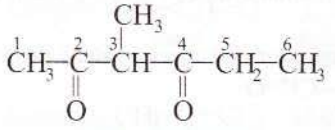
Exemple: $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ propanonă; $CH_3-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ butanonă;  ciclohexanonă

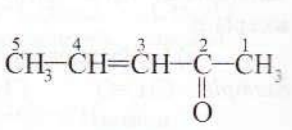
b) Se alege cea mai lungă catenă de atomi de carbon care conține grupa >C=O și se denumește hidrocarbura corespunzătoare. Se adaugă sufixul **-onă** la denumirea hidrocarburii. Numerotarea catenei se face astfel încât grupa carbonil să aibă indicele de poziție cel mai mic, grupa carbonil având prioritate față de radicalii alchil sau legăturile duble sau triple.

De la caz la caz se ține seama și de celelalte precizări din regulile de denumire a hidrocarburilor.

Exemple:


4-etil-3,5-dimetil-2-hexanonă


3-metil-2,4-hexandionă


3-penten-2-onă

c) Se citează în ordinea alfabetică numele radicalilor care se leagă de grupa >C=O și apoi cuvântul cetonă.

Exemple: $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ dimetil-cetonă; $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$ etil-metil-cetonă; $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$ fenil-metil-cetonă

d) Unele cetone au denumiri uzuale.

Exemple: $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$ acetonă; $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$ acetofenonă; $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$ benzofenonă; $C_6H_5-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_5$ benzil

Structură

În grupa >C=O, atomul de carbon este hibridizat sp^2.

Legătura dublă C=O este polară ($>\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$), electronii puși în comun fiind deplasați spre atomul de oxigen. Din această cauză, moleculele aldehidelor și cetonelor sunt polare.

Exemple: $CH_2=O$ $\mu = 2{,}29D$; $CH_3-CH=O$ $\mu = 2{,}69D$; $CH_3-CO-CH_3$ $\mu = 2{,}97D$

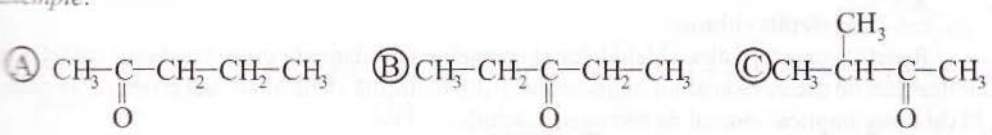
Izomerie

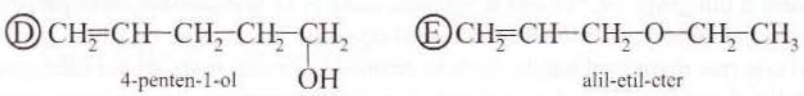
• Aldehidele și cetonele cu aceeași formulă moleculară sunt considerate de unii autori izomeri de funcțiune, iar de alții, izomeri de poziție.

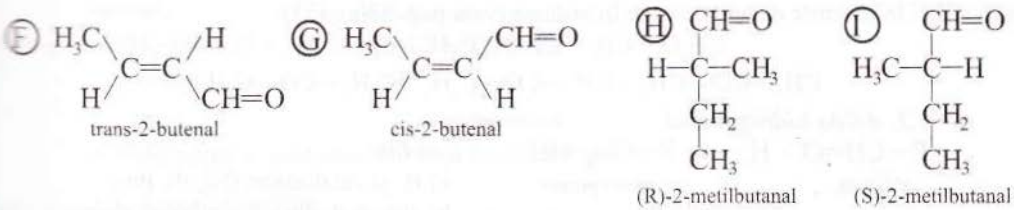
Exemplu: $CH_3-CH_2-CH_2-CH=O$ butanal; $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$ butanonă

• În funcție de complexitatea moleculei, compușii carbonilici pot prezenta mai multe tipuri de izomerie: de catenă, de poziție, de funcțiune, geometrică, enantiomerie.

Exemple:



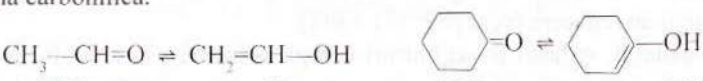




A şi B (izomeri de poziţie), A şi C (izomeri de catenă), A şi D sau A şi E (izomeri de funcţiune), F şi G (izomeri geometrici), H şi I (enantiomeri).

• Aldehidele şi cetonele sunt în echilibru cu formele tautomere enolice. Poziţia echilibrului depinde de structura compusului carbonilic. La compuşii monocarbonilici, echilibrul este mult deplasat spre forma carbonilică.

Exemple:



Proprietăţi fizice

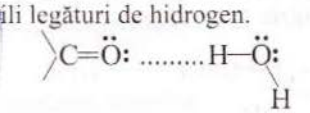
• Între moleculele polare ale aldehidelor şi cetonelor se exercită forţe van der Waals de dispersie şi dipol - dipol.

• La temperatura obişnuită, metanalul este un gaz, iar celelalte aldehide şi cetone sunt substanţe lichide sau solide. Punctele de topire şi de fierbere cresc cu creşterea masei moleculare şi a polarităţii moleculei.

Punctele de fierbere ale compuşilor carbonilici sunt mai ridicate decât cele ale alcanilor corespunzători, deoarece moleculele compuşilor carbonilici sunt polare şi au mase mai mari decât moleculele alcanilor.

Punctele de fierbere ale compuşilor carbonilici sunt mai scăzute decât cele ale alcoolilor şi ale acizilor corespunzători, deoarece moleculele lor nu sunt asociate prin legături de hidrogen.

• Termenii inferiori ai compuşilor carbonilici sunt solubili în apă, deoarece între moleculele lor şi moleculele apei se pot stabili legături de hidrogen.



Formaldehida, acetaldehida şi acetona sunt miscibile cu apa. Solubilitatea în apă a compuşilor carbonilici scade cu creşterea masei moleculare. Compuşii carbonilici sunt solubili şi în solvenţi organici, iar cei lichizi sunt buni solvenţi pentru lacuri, vopsele, unele mase plastice etc.

• Aldehidele şi cetonele lichide au mirosuri specifice, uneori plăcute, uneori dezagreabile. Formaldehida are un miros puternic (de formol), acetaldehida are miros de mere verzi, iar benzaldehida de migdale amare.

Proprietăți chimice

Reacțiile caracteristice aldehidelor și cetonelor sunt datorate grupei carbonil (>C=O) și sunt influențate de natura radicalilor hidrocarbonați din moleculă. Aldehidele dau și reacții specifice lor, în care este implicat atomul de hidrogen aldehidic.

1. Reacții de adiție

Legătura π din grupa >C=O este o legătură slabă și se scindează ușor în prezența unor reactanți. De aceea aldehidele și cetonele dau reacții de adiție. În reacțiile de adiție, reactivitatea grupei carbonil este mai mare în aldehide decât în cetone și este mai mare atunci când este legată de radicali alifatici decât atunci când este legată de radicali aromatici. Reactivitatea compușilor carbonilici în reacțiile de adiție scade în ordinea (vezi pag. 330 - 333):

$$CH_2O > CH_3—CHO > C_6H_5—CHO \quad \text{și}$$

$$CH_3—CO—CH_3 > CH_3—CO—C_6H_5 > C_6H_5—CO—C_6H_5$$

1.1. Adiția hidrogenului

$$R—CH=O + H_2 \longrightarrow R—CH_2—OH$$

aldehidă — alcool primar

$$R—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R + H_2 \longrightarrow R—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—R$$

cetonă — alcool secundar

Condiții:

a) H_2 și catalizatori (Ni, Pt, Pd);

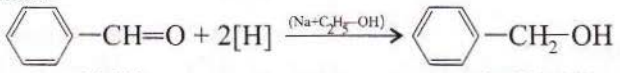
b) sistem donor de protoni și electroni (Na sau amalgam de Na și apă sau alcool);

c) hidruri complexe ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) în soluție eterică.

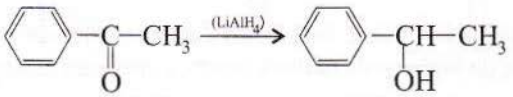
• Reacțiile de adiție a hidrogenului la legături multiple eterogene (C=O, C=N, C≡N etc.) se numesc reacții de reducere (vezi pag. 341 - 344).

• În general, reducerile cu hidruri complexe decurg în condiții foarte blânde și cu randamente mari.

Exemple:



benzaldehidă — alcool benzilic



fenil-metil-cetonă — 1-feniletanol

$$CH_2=CH—CH=O + 2H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3—CH_2—CH_2—OH$$

propenal — 1-propanol

$$CH_3—CH=CH—CH=O \xrightarrow{(NaBH_4)} CH_3—CH=CH—CH_2—OH$$

2-butenal — 2-buten-1-ol

1.2. Adiția acidului cianhidric

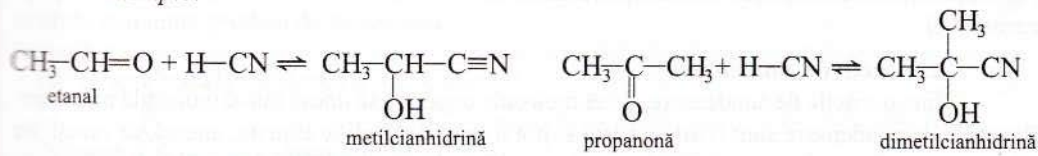
$$\rangle C=O + H—C\equiv N \rightleftharpoons -\underset{\underset{OH}{|}}{C}—C\equiv N$$

compus carbonilic — cianhidrină

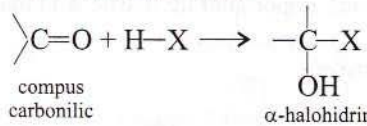
• Reacția de adiție a HCN la compușii carbonilici este reversibilă, echilibrul fiind deplasat spre cianhidrină. În această reacție se formează noi legături C—C, iar cianhidrinele sunt intermediari importanți în sintezele organice.

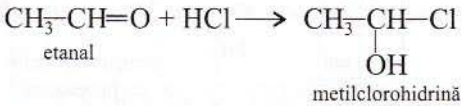
• Pentru că acidul cianhidric este un gaz foarte toxic, se lucrează cu cianuri alcaline și acizi.

Exemple:



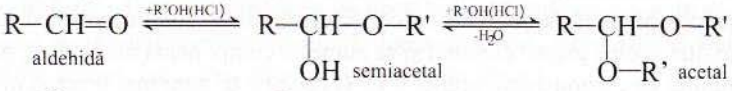
1.3. Adiția hidracizilor

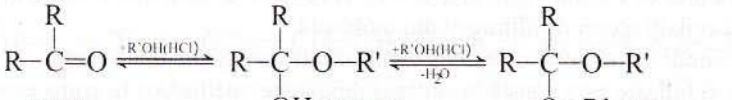


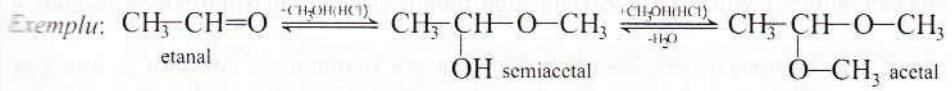
Exemple: 

α-Halohidrinele sunt neizolabile și foarte reactive.

1.4. Adiția alcoolilor

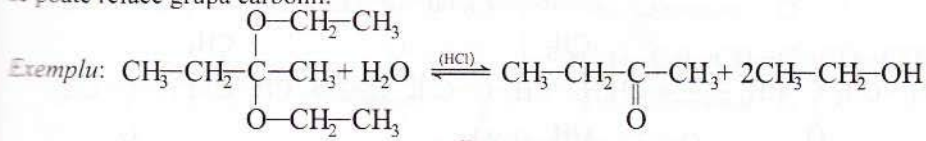




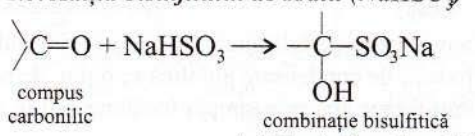
Exemplu: 

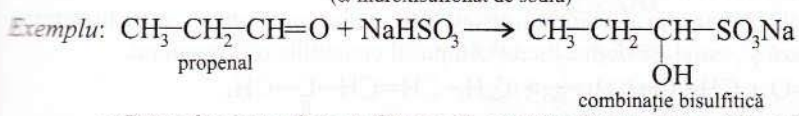
• Reacția este reversibilă. Semiacetalii și semicetali sunt hidroxieteri. Ei nu pot fi izolați.

• Grupa hidroxil din semiacetali sau semicetali este mai reactivă decât hidroxilul unui alcool. Cu exces de alcool, în mediu acid, semiacetalii și semicetalii conduc la acetali și respectiv cetali, care sunt substanțe stabile și izolabile. Prin hidroliza în mediu acid a acetalilor sau cetalilor se poate reface grupa carbonil.

Exemplu: 

1.5. Adiția bisulfitului de sodiu ($NaHSO_3$)



Exemplu: 

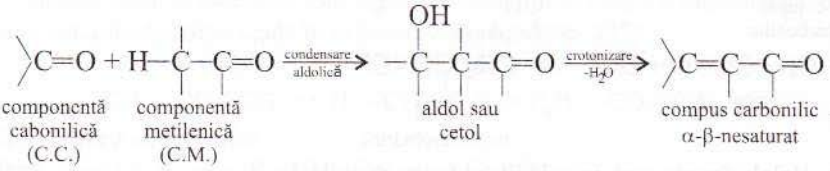
• Cetonele aromatice nu formează combinații bisulfitice. Combinațiile bisulfitice sunt compuși solizi cristalizați și servesc pentru caracterizarea, separarea sau purificarea compușilor

carbonilici. Prin tratarea combinațiilor bisulfitice cu acizi sau baze, se regenerează compușii carbonilici.

2. Reacții de condensare

Într-o reacție de condensare, două molecule organice se unesc într-o moleculă mai mare. Reacțiile de condensare sunt foarte variate și pot fi reacții de adiție urmate, uneori, de reacții de eliminare sau de reacții de substituție (vezi pag. 333). Reacțiile de condensare sunt utilizate în sinteza multor substanțe organice și reprezintă o metodă importantă de mărire a numărului de atomi de carbon dintr-o moleculă organică.

2.1. Condensarea compușilor carbonilici între ei



Condiții: catalizatori: baze (NaOH, KOH etc.) sau acizi (HCl, H_2SO_4 etc.).

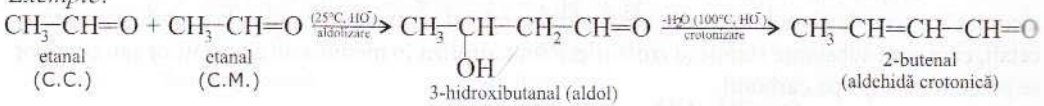
• În reacțiile de condensare, un compus carbonilic participă la reacție cu grupa carbonil (>C=O) și se numește componentă carbonilică, iar celălalt compus carbonilic participă cu o grupă CH, CH_2, CH_3 din poziția vecină grupei carbonil și se numește componentă metilenică. Atomii de hidrogen legați de atomul de carbon vecin grupei >C=O (poziție α) sunt mai reactivi în reacțiile de condensare decât ceilalți atomi de hidrogen din moleculă.

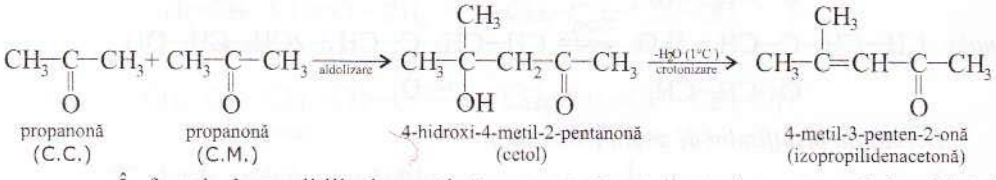
Reacția de condensare dintre cele două componente presupune două etape:

- reacția de aldolizare care constă în adiția componentei metilenice la grupa carbonil din componenta carbonilică, rezultând o hidroxialdehidă, numită și aldol, sau o hidroxicetonă, numită și cetol;

- reacția de crotonizare care constă în deshidratarea aldolului sau cetolului cu formarea unui compus carbonilic α-β-nesaturat, proces în care se elimină o moleculă de apă între grupa hidroxil și un atom de hidrogen din poziția vecină grupei carbonil (poziția α).

Exemple:

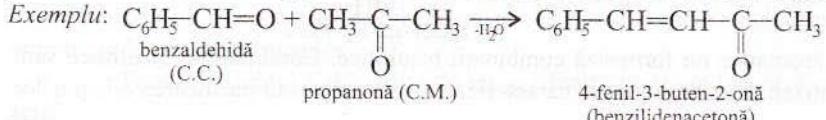




• În funcție de condițiile de reacție (temperatură, catalizatori), se poate obține aldolul sau cetolul sau compusul carbonilic nesaturat. Produșii de condensare aldolică se obțin, de regulă, la temperatura camerei, sunt puțin stabili și elimină ușor apă prin simpla încălzire sau în prezența unor concentrații mai mari de catalizatori.

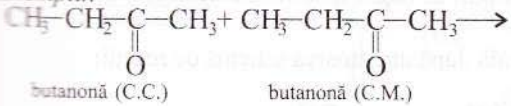
• Aldolii și cetolii obținuți din aldehidele și cetonele aromatice sunt instabili, se deshidratează pe măsură ce se formează și, astfel, se obține direct compusul carbonilic α,β-nesaturat.

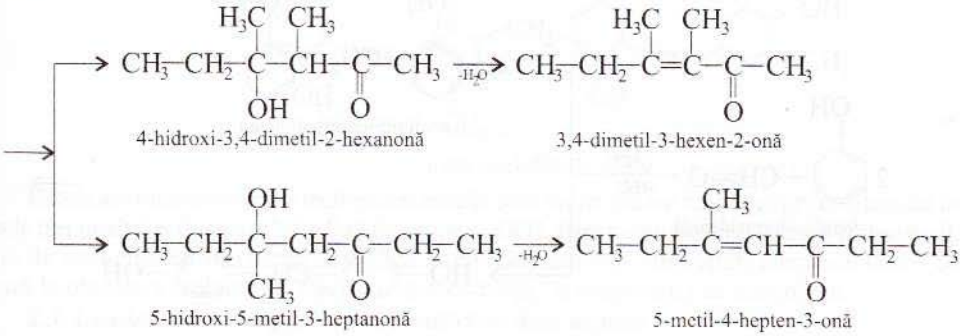
Exemplu:



• Dacă în molecula compusului carbonilic se află mai multe grupe metilenice distincte, se obțin mai mulți produși de condensare.

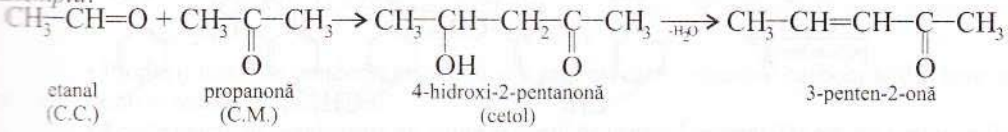
Exemplu:





• Reacțiile de condensare pot avea loc și între aldehide și cetone. În aceste reacții, aldehida funcționează drept componentă carbonilică, deoarece grupa carbonil din aldehide este mai reactivă decât cea din cetone, iar cetona este componenta metilenică.

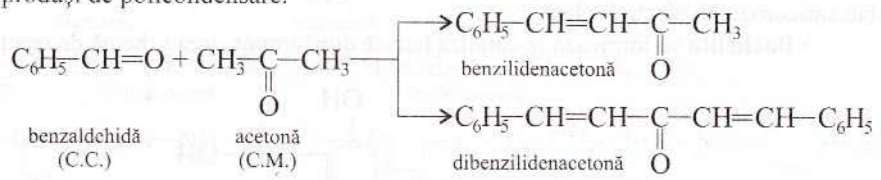
Exemplu:

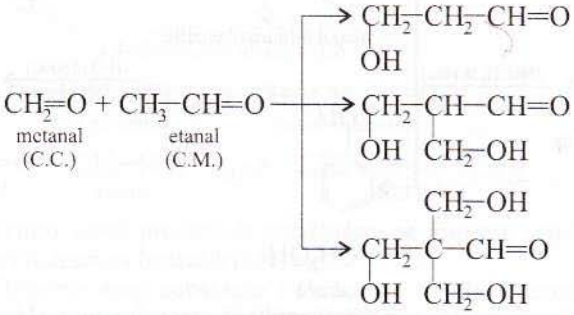


• Unii compuși carbonilici pot fi numai componente carbonilice, deoarece nu au grupe CH, CH_2, CH_3 active, vecine grupei carbonil (exemple: CH_2O, C_6H_5—CHO).

• Când componenta metilenică are mai multe grupe metilenice sau mai mulți atomi de hidrogen în grupa metilenică, pe lângă produsul de monocondensare se pot obține în anumite cantități și produși de policondensare.

Exemple:



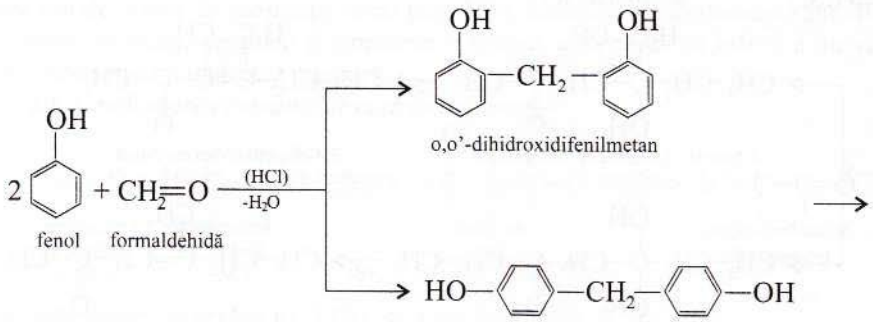


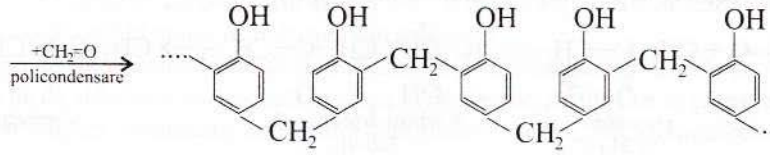
2.2. Condensarea formaldehidei cu fenol

Compușii carbonilici inferiori se pot condensa cu fenoli, rezultând rășini sintetice, numite

fenoplaste, cu importante aplicații practice. Cele mai utilizate fenoplaste se obțin din fenol și formaldehidă printr-un proces complex de policondensare. După procedeul de policondensare utilizat și după proprietățile lor, se disting două tipuri de rășini fenolformaldehidice: novolacul și bachelita.

• **Novalacul** se formează în cataliză acidă după următoarea schemă de reacții:

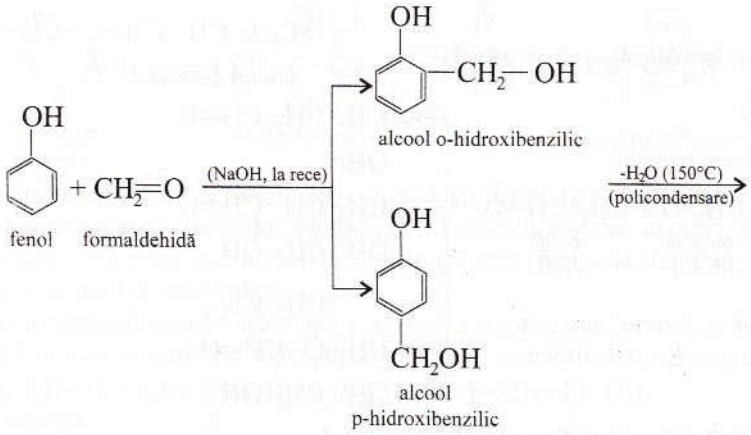


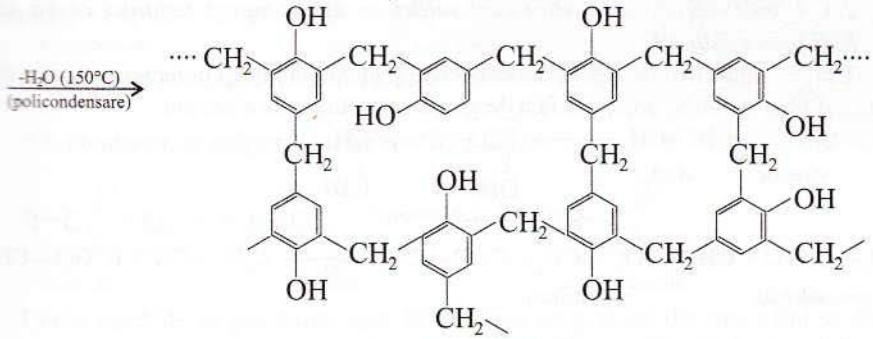


Novolacul are macromolecule filiforme în care nucleele fenolice sunt unite prin punți metilenice (—CH_2—) în pozițiile orto și para față de —OH. Fiecare nucleu fenolic din macromoleculele de novolac au o poziție orto sau para față de grupa —OH liberă care este capabilă să reacționeze cu formaldehida și de aceea novolacul este utilizat la obținerea bachelitei.

Novolacul este termoplastic și solubil în alcool. Soluția alcoolică de novolac se folosește ca lac anticoroziv și electroizolant.

• **Bachelita** se formează în cataliză bazică după următoarea schemă de reacții:





rezită (bachelită C)

Rezita are macromolecule tridimensionale în care multe nuclee fenolice sunt condensate în toate cele trei poziţii active (o, o' şi p faţă de grupa —OH). Este un produs termorigid şi insolubil. Răşinile de bachelită au rezistenţă mecanică şi chimică mare şi proprietăţi electroizolante. Se utilizează la obţinerea izolatorilor electrici, în construcţii, în construcţia de maşini etc.

2.3. Condensarea compuşilor carbonilici cu baze azotate

• Compuşii carbonilici se condensează cu amoniacul şi cu derivaţi ai amoniacului cu formula generală $H_2N—Y$, conducând la produşi de adiţie - eliminare cu formula generală $>C=N—Y$.

$$\rangle C=O + H_2N-Y \rightleftharpoons \rangle C\langle \begin{matrix} OH \\ NH-Y \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} \rangle C=N-Y$$

• Produşii finali de condensare $>C=N—Y$ regenerează compusul carbonilic din care au provenit printr-o reacţie de hidroliză.

• Aceste reacţii de condensare au multe excepţii de la cazul general. De reţinut sunt reacţiile de condensare cu: hidrazina, fenilhidrazina, hidroxilamina şi condensarea aldehidelor aromatice cu amine aromatice primare cu formare de baze Schiff.

Exemple:

$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O + H_2N-NH_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=N-NH_2$

propanonă — hidrazină — hidrazonă

$C_6H_5-CH=O + H_2N-NH-C_6H_5 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-CH=N-NH-C_6H_5$

benzaldehidă — fenilhidrazină — fenilhidrazonă

$CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O + H_2N-NH-C_6H_3(NO_2)_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$

butanonă — 2,4-dinitrofenilhidrazină (DNPH) — dinitrofenilhidrazonă

$CH_3-CH=O + H_2N-OH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-CH=N-OH$

etanal — hidroxilamină — oximă (aldoxină)

$C_6H_5-CH=O + C_6H_5-NH_2 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-CH=N-C_6H_5$

benzaldehidă — anilină — bază Schiff

• Pentru aceşti produşi de condensare se folosesc uzual denumiri de tipul: hidrazona acetonei, fenilhidrazona benzaldehidei etc.

• Oximele sunt substanţe lichide sau solide frumos cristalizate. Hidrazonele şi fenilhidrazonele sunt substanţe frumos cristalizate. Dinitrofenilhidrazonele sunt precipitate de culoare galben-oranj până la roşu închis. Toţi aceşti produşi de condensare servesc la identificarea, caracterizarea şi dozarea aldehidelor şi cetonelor (vezi pag. 303 - 304).

2.4. Condensarea compușilor carbonilici cu alți compuși organici ce au atomi de hidrogen acidifiați

Unii compuși carbonilici se pot condensa și cu alți compuși organici ce conțin atomi de hidrogen acidifiați aflați în poziția α față de grupa atrăgătoare de electroni.

Exemple: $\underset{\text{metanal}}{2CH_2=O} + \underset{\text{etină}}{HC\equiv CH} \longrightarrow \underset{\text{1,4-butindiol}}{CH_2(OH)-C\equiv C-CH_2(OH)}$

$$\underset{\text{benzaldehidă}}{C_6H_5-CH=O} + \underset{\text{ester malonic}}{CH_3-OOC-CH_2-COO-CH_3} \xrightarrow{-H_2O} C_6H_5-CH=C(COO-CH_3)_2$$

3. Oxidarea aldehidelor

Aldehidele sunt sensibile față de mulți agenți oxidanți și se oxidează ușor la acizi carboxilici, când este atacat hidrogenul aldehidic. Aldehidele au caracter reducător.

3.1. Oxidarea cu soluția acidă de permanganat de potasiu ($KMnO_4$)

$$5\overset{+1}{R-CH}=O + 2K\overset{+7}{Mn}O_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5R-\overset{+3}{COOH} + K_2SO_4 + 2\overset{+2}{Mn}SO_4 + 3H_2O$$

$\overset{+1}{C} \xrightarrow{-2e} \overset{+3}{C}$ oxidare | 5

$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e} \overset{+5}{Mn}$ reducere | 2

Aldehidele reduc ionul violet MnO_4^- la ionul Mn^{2+} incolor.

Exemplu:

$$\underset{\text{benzaldehidă}}{5C_6H_5-CH=O} + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{acid benzoic}}{5C_6H_5-COOH} + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O$$

3.2. Oxidarea cu soluția acidă de dicromat de potasiu ($K_2Cr_2O_7$)

$$3\overset{+1}{R-CH}=O + K_2\overset{+6}{Cr_2}O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3R-\overset{+3}{COOH} + K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 4H_2O$$

$\overset{-1}{C} \xrightarrow{-2e} \overset{+3}{C}$ oxidare | 3

$\overset{+6}{Cr} \xrightarrow{+3e} \overset{+3}{Cr}$ reducere | 2

Aldehidele reduc ionul $Cr_2O_7^{2-}$ portocaliu la ionul Cr^{3+} verde.

Exemplu:

$$\underset{\text{propanal}}{3CH_3-CH_2-CH=O} + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{acid propanoic}}{3CH_3-CH_2-COOH} + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$

3.3. Oxidarea cu soluția de hidroxid de diaminoargint (I), $[Ag(NH_3)_2]OH$, numită și reactiv Tollens

$$R-\overset{+1}{CH}=O + 2\overset{+1}{[Ag(NH_3)_2]}OH \rightarrow R-\overset{+3}{COOH} + 2\overset{0}{Ag} + 4NH_3 + H_2O$$

$\overset{+1}{C} \xrightarrow{-2e} \overset{+3}{C}$ oxidare

$\overset{+1}{Ag} \xrightarrow{+1e} \overset{0}{Ag}$ reducere | 2

Aldehidele reduc ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ la argint metalic.

Exemplu:

$$\underset{\text{aldehidă formică}}{CH_2=O} + 2[Ag(NH_3)_2OH] \rightarrow \underset{\text{acid formic}}{HCOOH} + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$$

3.4. Oxidarea cu soluția bazică în care se află ionul Cu^{2+} complexat cu ionul tartrat, numită și reactiv Fehling

$$R-\overset{+1}{CH}=O + 2\overset{+2}{Cu} + 4HO^- \rightarrow R-\overset{+3}{COOH} + \overset{+1}{Cu_2}O + 2H_2O$$

$\overset{+1}{C} \xrightarrow{-2e} \overset{+3}{C}$ oxidare

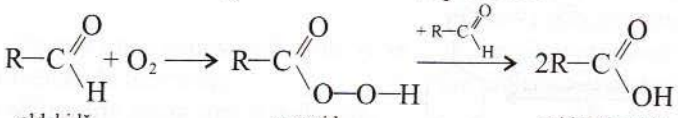
$\overset{+2}{Cu} \xrightarrow{+1e} \overset{+1}{Cu}$ reducere | 2

Aldehidele reduc ionul complex Cu^{2+} la oxid de cupru (I) (Cu_2O) precipitat roșu - portocaliu.

Exemplu: $\underset{\text{acetaldehidă}}{CH_3-CH=O} + 2Cu^{2+} + 4HO^- \rightarrow \underset{\text{acid acetic}}{CH_3-COOH} + Cu_2O + 2H_2O$

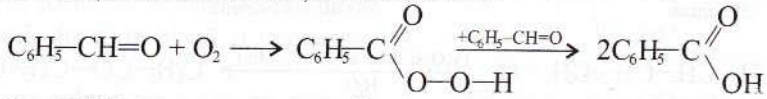
- Aldehidele aromatice nu dau reacţia cu reactivul Fehling.

3.5. Oxidarea cu oxigenul molecular (O_2) din aer



Unele aldehide se pot oxida uşor în prezenţa oxigenului din aer, când se formează intermediar un peracid care are acţiune oxidantă asupra aldehidei, rezultând în final acidul carboxilic corespunzător. Reacţia este numită reacţie de autooxidare.

Exemplu:



4. Reacţii ale compuşilor carbonilici α-β-nesaturaţi (vezi pag. 313)

În molecula unui compus carbonilic α-β-nesaturat există un orbital π extins în care electronii π sunt delocalizaţi (conjugare π-π) De aceea, comportarea chimică a acestor compuşi este uneori diferită de a celorlalţi compuşi carbonilici. Compuşii carbonilici α-β-nesaturaţi dau reacţii de adiţie în poziţiile 1,2 şi 3,4 (adiţii normale) şi reacţii de adiţie în poziţiile 1,4 (adiţii conjugate), în funcţie de reactant ($R-\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{O}$).

Exemple:

a) $R-CH=CH-CH=O + X_2 \rightarrow R-\underset{X}{CH}-\underset{X}{CH}-CH=O$; X= Cl, Br

b) $R-CH=CH-CH=O + HX \rightarrow R-\underset{X}{CH}-CH_2-CH=O$; X= Cl, Br, I

c) $R-CH=CH-CH=O + H-C\equiv N \rightarrow$ $R-CH=CH-\underset{OH}{CH}-C\equiv N$; $R-\underset{C\equiv N}{CH}-CH_2-CH=O$

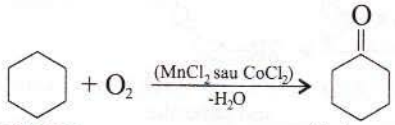
d) $R-CH=CH-\underset{O}{C}-R$ $\xrightarrow{+2H_2(Ni)}$ $R-CH_2-CH_2-\underset{OH}{CH}-R$; $\xrightarrow{+H_2(Pd)}$ $R-CH_2-CH_2-\underset{O}{C}-R$; $\xrightarrow{LiAlH_4 \text{ sau } NaBH_4}$ $R-CH=CH-\underset{OH}{CH}-R$; $\xrightarrow{+2e^-,+2H^+ (Na + C_2H_5-OH)}$ $R-CH_2-CH_2-\underset{O}{C}-R$

Metode de obținere a compușilor carbonilici

1. Oxidarea unor hidrocarburi

Exemple: $CH_4 + O_2 \xrightarrow[\text{oxid de azot}]{400\text{-}600^\circ C} CH_2{=}O + H_2O$

metan — metanal



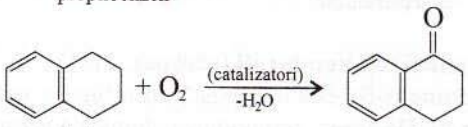
ciclohexan — ciclohexanonă

$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_3 + 2[O] \xrightarrow[-H_2O]{(KMnO_4,\ t^\circ C)} C_6H_5{-}CO{-}CH_3$

etilbenzen — fenil-metil-cetonă

$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 + O_2 \xrightarrow[-H_2O]{(V_2O_5 \text{ și săruri de CO sau Mn})} C_6H_5{-}CO{-}CH_2{-}CH_3$

propilbenzen — etil-fenil-cetonă



tetralină — α-tetralonă

2. Oxidarea alcoolilor (vezi pag. 143, 144)

3. Oxidarea cu ozon a alchenelor, alcadienelor și a arenelor (vezi pag. 348, 349)

4. Adiția apei la alchine (vezi pag. 80, 81)

5. Acilarea arenelor (vezi pag. 102)

6. Hidroliza compușilor dihalogenați geminali (vezi pag. 125)

7. Obținerea acetonei din izopropilbenzen (vezi pag. 152)

Utilizări

• Metanalul (CH_2O) are numeroase utilizări: ca dezinfectant fie în stare de gaz, fie în soluție apoasă de concentrație 40%, numită formol, la conservarea preparatelor anatomice, la fabricarea oglinzilor, în industria pielăriei, la obținerea bachelitei și novolacului etc.

• Etanalul ($CH_3{-}CH{=}O$) se folosește la obținerea acidului acetic și la fabricarea alcoolului n-butilic utilizat ca solvent.

• Benzaldehida ($C_6H_5{-}CH{=}O$) se utilizează la sinteza unor coloranți și a altor compuși organici.

• Acetona ($CH_3{-}CO{-}CH_3$) se utilizează ca solvent în industria lacurilor, pentru extragerea grăsimilor, la dizolvarea acetilenei în taburi de otel, ca solvent pentru acetatul de celuloză și pentru nitroceluloză, ca materie primă pentru obținerea cloroformului și a metacrilatului de metil.

PROBLEME

12.1. Să se determine formula moleculară a următorilor compuși carbonilici:

a) compusul monocarbonilic cu NE=1 care conține 22,22% O;

b) compusul obținut prin adiția apei la o alchină și care are molecula formată din 10 atomi;

c) compusul dicarbonilic saturat cu catenă aciclică care are raportul de masă H:O = 5:16;

d) compusul carbonilic cu compoziția procentuală de masă: 69,76% C, 11,62% H, 18,6% O care se obține prin hidroliza unui

compus diclorurat geminal;

e) compusul carbonilic ($C_xH_yO_z$) cu NE=5, provenit de la o arenă mononucleară cu catenă laterală saturată şi pentru care este valabilă relaţia: 12x-16z=92.

12.2. Despre un compus carbonilic A se cunosc *următoarele informaţii:*

- se obţine prin adiţia apei la o alchină;
- are în moleculă 4 atomi de carbon primari, un atom de carbon cuaternar şi un atom de carbon secundar.

a) Să se identifice compusul carbonilic A, să se scrie formula plană şi denumirea compusului A.

b) Să se calculeze masa de compus carbonilic A care conţine 5 moli de atomi de oxigen.

c) Să se scrie formulele plane şi denumirile compuşilor carbonilici izomeri cu compusul A care au aceeaşi catenă de atomi de carbon ca şi A.

d) Să se scrie formulele Fischer a doi enantiomeri care au aceeaşi formulă moleculară cu A şi grupa carbonil de tip aldehidă şi să se stabilească configuraţia atomului de carbon asimetric.

12.3. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informaţii:

- este un compus dicarbonilic ce conţine o grupă carbonil de tip cetonă;
- provine de la o hidrocarbură aromatică mononucleară cu catenă laterală saturată şi este un compus p-disubstituit;
- are raportul de masă C:O = 3,375:1.

a) Să se scrie formula moleculară şi formula plană a compusului A.

b) Să se determine raportul numeric $C_{primar}:C_{terţiar}:C_{cuaternar}$ din molecula compusului A.

c) Să se calculeze procentul masic de oxigen din compusul A.

d) Să se calculeze masa de compus A în care se află $18,066 \cdot 10^{23}$ electroni π.

12.4. Un compus monocarbonilic dinuclear cu NE=9 are molecula formată din 24 de atomi.

a) Să se determine formula moleculară a compusului carbonilic şi să se scrie formulele plane şi denumirile izomerilor care îndeplinesc condiţiile considerate.

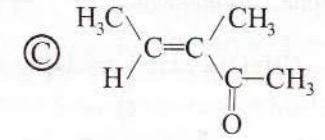
b) Să se calculeze masa de carbon care se află în 91 g de compus carbonilic.

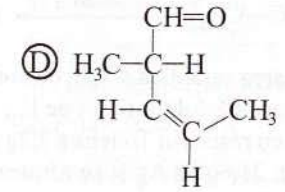
c) Să se precizeze natura atomilor de carbon *din molecula izomerului cetonă.*

12.5. Se consideră izomerii cu formula *moleculară* $C_6H_{10}O$:

Ⓐ $CH_2=CH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH=O$

Ⓑ $CH_2=CH-CH_2-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-CH_2-CH_3$

Ⓒ 

Ⓓ 

a) Să se scrie, după caz, formulele plane sau structurale ale următorilor izomeri: izomer de catenă cu A, izomer de poziţie de B, izomer geometric cu C, enantiomer cu D, izomer de funcţiune cu compuşii carbonilici consideraţi.

b) Să se precizeze denumirea tuturor izomerilor.

12.6. Să se identifice intermediarii din sintezele teoretic posibile din schema 12.1. şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice. Să se identifice compuşii organici care prezintă izomerie de configuraţie.

12.7. Despre doi izomeri A şi B se cunosc următoarele date:

- au masa moleculară M=72 şi conţin în moleculă doi atomi de oxigen;

Schema 12.1.

a) $CH_3—CH_2—C\equiv CH \xrightarrow{+2HCl} a \xrightarrow[-2HCl]{+H_2O(NaOH)} b \xrightarrow{+HCN} c \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} d \xrightarrow[-H_2O]{(H_2SO_4,t°C)} e$

b) $CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{+H_2O(H_2SO_4)} a \xrightarrow[-H_2O,-Cu]{+CuO} b \xrightarrow{+b} c \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} d \xrightarrow{+NaBH_4} e$

c) $C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{+CH_3—CH_2—CO—Cl\ (AlCl_3)} a \xrightarrow{+2H^+,+2e^-(Na+C_2H_5—OH)} b \xrightarrow[-1/2H_2]{+Na} c \xrightarrow[-HCl]{+CH_3Cl} d$

d) $C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{+C_6H_5—CO—Cl\ (AlCl_3)} a \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3—CH_2—CH=O} b \xrightarrow[-2Ag,\ -4NH_3,\ -H_2O]{+2[Ag(NH_3)_2]OH} c \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3—OH(H^+)} d$

e) 2,2-dimetilpropanal + etanal $\longrightarrow a \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} b \xrightarrow{+2H^+,+2e^-(Na+C_2H_5—OH)} c \xrightarrow{+[O]\ (KMnO_4+H_2SO_4)} d$

f) 2-metilpropanal + metanal $\longrightarrow a \xrightarrow{+HCN} b \xrightarrow{+2H_2(Ni)} c$

g) 3,3-dimetil-2-butanonă + benzencarbaldehidă $\xrightarrow[-H_2O]{} a \xrightarrow{+4[O]\ (K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)} b + c$

h) ciclohexanonă + benzaldehidă $\xrightarrow[-H_2O]{} a \xrightarrow[-H_2O]{+C_6H_5—CH=O} b \xrightarrow{+LiAlH_4} c$

i) α-tetralonă + formaldehidă $\longrightarrow a \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} b \xrightarrow{+HCl} c$

j) $O=CH—CH=O+2CH_3—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3 \longrightarrow a \xrightarrow[-2H_2O]{(t°C)} b \xrightarrow{+4H_2(Ni)} c \xrightarrow[-2H_2O]{+2[O]\ (K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)} d \xrightarrow[-2H_2O]{+2NH_2—OH} e$

k) $CH_3—C\equiv C—CH_3 \xrightarrow{+2[O]\ (KMnO_4)} a \xrightarrow[-2H_2O]{+2NH_2—NH—C_6H_5} b$

- la hidrogenarea catalitică a 7,2g de compus A sau B se consumă 4,48 L (c.n.) de H_2;
- la oxidarea cu reactivul Tollens a 7,2g de izomer A se depun 21,6g de Ag și se formează compusul organic C;
- la oxidarea, în aceleași condiții, a aceleiași cantități de izomer B se depun 43,2 g Ag și se formează compusul organic D;
- compușii C și D pot fi componente metilenice în reacții de condensare cu aldehide și cetone;

a) Să se identifice izomerii A și B și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate.

b) Să se indice structura compușilor cloruraţi E și F care dau prin hidroliză în mediu bazic compușii A și B.

c) Să se indice structura produșilor de condensare crotonică dintre aldehida benzoică și compusul C.

12.8. Se consideră următorii compuși organici cu clor:

A: 1,1,2,4,4-pentacloropentan;

B: 3,3-dicloro-1-fenil-2-metil-1-butenă;

C: 1,3,3,5-tetracloropentan.

a) Să se determine structurile compușilor A', B', C' rezultați din reacția de hidroliză a compușilor A, B, C.

b) Să se indice reacțiile de condensare din care se obțin compușii A', B' și C'.

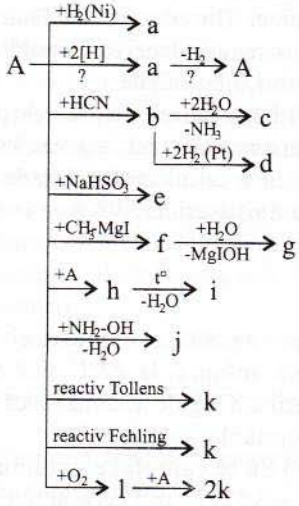
c) Să se arate care dintre compușii A', B', C' reacționează cu reactivul Tollens și să se studieze acest proces redox.

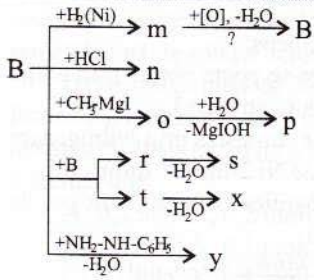
d) Să se determine masa de soluție de $AgNO_3$ de concentrație 1% utilizată la obținerea reactivului Tollens necesar pentru oxidarea a 11,6 g compus de la punctul c.

12.9. Se oxidează, cu o soluție acidă de $KMnO_4$ 0,2 M, 15kg de aldehidă cu formula moleculară C_8H_8O. Prin încălzirea produsului organic rezultat din oxidare s-au obținut 13,6kg de anhidridă ftalică.

a) Să se determine structura aldehidei.

b) Să se calculeze randamentul global al transformărilor.





Schema 12.2.

c) Să se calculeze volumul soluției de $KMnO_4$ 0,2 M necesar oxidării întregii cantități de aldehidă, considerând randamentul oxidării 100%.

d) Să se calculeze masa soluției de H_2SO_4, de concentrație 80%, necesară obținerii soluției oxidante de la punctul c.

12.10. O probă cu masa de 31,6g de dintr-o soluție de alcool etilic și aldehidă acetică în apă este tratată cu reactivul Tollens, când se depun 21,6g de Ag. O altă probă, identică cu prima, este tratată cu o soluție acidă de $KMnO_4$ de concentrație 1M, când se consumă 200 cm^3 de soluție oxidantă.

a) Să se calculeze conținutul soluției în alcool etilic și în aldehidă acetică (procente de masă).

b) Să se calculeze raportul molar alcool etilic : aldehidă acetică : apă în soluția inițială.

c) Dacă o altă probă de soluție, identică cu primele două, este supusă mai întâi unui proces de reducere și apoi oxidării cu soluție acidă de $KMnO_4$ 1M, să se calculeze volumul de soluție oxidantă necesar în acest caz.

12.11. Se consideră schema de reacții 12.2. unde A este o aldehidă cu NE=1 și catenă aciclică liniară a cărei masă crește prin hidrogenare cu 2,777%, iar B este cetona izomeră cu A.

Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

12.12. Să se identifice compușii chimici din următoarele transformări și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice indicate, știind că A este o cetonă cu masa moleculară M=120 și NE=5.

a) $a \xrightarrow{+H_2O\ (Hg^{2+},H^+)} [b] \rightleftharpoons A$

b) $a \xrightarrow{+2c} d \xrightarrow[-2c]{+H_2O\ (HO^-)} A$

c) $C_6H_5—CH=CH_2 \xrightarrow{+e(H^+)} f \xrightarrow[-H_2]{Cu,\ t^\circ} A$

d) $C_6H_6 \xrightarrow[-c]{+g\ (AlCl_3)} A$

e) $h \xrightarrow{+2[O]\ (K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)} 2A$

12.13. Compusul cu denumirea 3-metilbutanal se găsește în sucul de portocale. Să se indice denumirile recomandate de IUPAC ale compușilor organici cu formula moleculară a 3-metilbutanalului care au următoarea comportare chimică:

a) reacționează cu 2,4-dinitrofenilhidrazina și cu reactivul Tollens;

b) reacționează cu 2,4-dinitrofenilhidrazina, dar nu reacționează cu reactivul Tollens.

12.14. Compusul organic A se obține prin condensarea crotonică a etanalului și are conformație trans pentru dubla legătură C=C.

a) Să se identifice și să se denumească următorii izomeri ai compusului A:

- B, izomer geometric cu A;
- C, izomer de poziție cu A sau B care

reduce reactivul Tollens;

- D, izomer ce se poate obține prin adiția apei la o hidrocarbură cu NE=3;

- E, izomer ce formează prin hidrogenare cu H_2 în prezență de Ni 2-metil-1-propanol.

b) Să se indentifice izomerii care pot da următoarele reacții:

A, B, C, D sau E $\xrightarrow{+2H_2(Ni)}$ 1-butanol

A, B, C, D sau E $\xrightarrow{+2H_2(Ni)}$ 2-butanol

A, B, C, D sau E $\xrightarrow{KMnO_4+H_2SO_4}$ $\rightarrow HOOC—CH_2—COOH+CO_2+H_2O$

A, B, C, D sau E $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7+H_2SO_4}$ $\rightarrow CH_3—CO—COOH+CO_2+H_2O$

12.15. Acetilena poate fi componentă metilenică în reacțiile de condensare cu compușii carbonilici. Din compusul organic obținut prin condensarea acetilenei cu formaldehida se poate sintetiza 1,3-butadiena.

a) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate realiza această sinteză.

b) Să se calculeze cantitatea de formaldehidă necesară obținerii a 540kg de butadienă, dacă randamentul global al transformărilor este de 80%.

12.16. a) Să se calculeze volumul de propină, măsurat la 27°C și 2 atm, necesar obținerii a 87kg de acetonă, dacă randamentul transformărilor este de 80%.

b) Să se calculeze volumul de benzen ($\rho_{C_6H_6} = 0,879\ g/cm^3$) necesar obținerii aceleași cantități de acetonă, la același randament global al reacțiilor.

Teste tip

A

12.17. Se consideră compușii carbonilici izomeri A, B și C despre care se cunosc următoarele informații:

- izomerul A reduce reactivul Tollens, are catenă aciclică liniară, are NE=1 și formează prin condensare crotonică un compus organic ce conține 12,698% O;

- B este izomer de catenă cu A;

- C este izomer de funcțiune cu A și B.

Să se aleagă variantele corecte din fiecare item.

a) Referitor la acești izomeri sunt corecte afirmațiile:

A) au formula moleculară C_4H_8O;

B) A și B sunt aldehide, iar C este cetonă;

C) A, B și C sunt aldehide;

D) au formula moleculară $C_5H_{10}O$.

b) Se consideră reacțiile:

B $\xrightarrow{+HCN}$ a $\xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O}$ b

C $\xrightarrow{+HCN}$ a' $\xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O}$ b'

Sunt corecte afirmațiile:

A) b și b' sunt hidroxiacizi izomeri;

B) b și b' formează prin deshidratare același acid carboxilic nesaturat;

C) a, a', b și b' sunt compuși organici cu funcțiuni mixte;

D) reacțiile indicate nu sunt posibile.

c) Se consideră reacțiile:

A $\xrightarrow{+H_2(Ni)}$ c C $\xrightarrow[(LiAlH_4)]{+2[H]}$ c'

Sunt corecte afirmațiile

A) c și c' sunt alcooli izomeri de poziție;

B) nu este posibilă nici o reacție prin care c și c' să se transforme în A și respectiv în C;

C) prin încălzirea compușilor c și c' în prezență de cupru se obțin compușii A și respectiv C;

D) prin încălzirea compușilor c și c' cu o soluție de $KMnO_4$ și H_2SO_4 se obțin compușii A și respectiv C.

d) Se consideră reacția:

B + C $\xrightarrow{(HO^-)}$ d $\xrightarrow{-H_2O\ (t^\circ)}$ e

Sunt corecte afirmațiile:

A) se obține un singur produs de condensare aldolică d și un singur produs de condensare crotonică e;

B) în amestecul final de reacție se află două perechi de izomeri geometrici;

C) amestecul final de reacție este format din cetone nesaturate izomere;

D) prin oxidarea amestecului final de reacție cu soluție de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 se obțin

compuşii: acid 2-metilpropanoic, butandionă, acid 2-oxo-butanoic.

e) Referitor la reacţia de condensare aldolică dintre A şi B sunt corecte afirmaţiile:

A) amestecul de reacţie nu reduce reactivii Tollens şi Fehling;

B) amestecul de reacţie reduce reactivul Tollens;

C) amestecul de reacţie este format din 6 aldoli izomeri;

D) fiecare compus din amestecul de reacţie are în moleculă două grupe funcţionale sensibile faţă de soluţia acidă de $K_2Cr_2O_7$.

f) O probă cu masa de 36 g dintr-un amestec format din izomerii A, B, C depune la tratare cu reactivul Tollens 64,8g de Ag. Amestecul poate fi format din:

A) 0,2 moli A, 0,2 moli B şi 0,1 moli C;

B) 0,2 moli A, 0,1 moli B şi 0,2 moli C;

C) 0,1 moli A, 0,2 moli B şi 0,2 moli C;

D) 1,5 moli A, 1,5 moli B şi 2 moli C.

Teste tip B

12.18. Se consideră compuşii monocarbonilici cu următoarele caracteristici:

- NE=5,
- nu conţin atomi de carbon hibridizaţi sp;
- raportul dintre masa atomilor de carbon şi suma maselor atomilor de hidrogen şi oxigen din moleculă este egal cu 4. Numărul izomerilor cu aceste caracteristici este:

A) 1; B) 4; C) 5;
D) 10; E) 3.

12.19. Acroleina nu se poate combina cu:

A) H_2 (Ni); B) $[Ag(NH_3)_2OH]$;
C) 1,3-butadienă; D) benzofenonă;
E) HCN.

12.20. O soluţie obţinută prin dizolvarea în apă a 8,8g de aldehidă A cu NE=1 şi a 5,8g de aldehidă B, B fiind omologul superior al lui A, este tratată cu reactivul Tollens când se depun 64,8 g Ag. Aldehidele A şi B sunt:

A) metanal şi etanal;

B) etanal şi propanal; E) propanal şi 2-metilpropanal.

C) propanal şi butanal;

D) propanal şi propanonă;

12.21. Un compus monocarbonilic aromatic A care are NE=5 şi care conţine 11,94% O formează prin oxidare cu $KMnO_4$ şi H_2SO_4 un compus organic B. Un mol de B reacţionează cu 1,5L de soluţie de NaOH 2M. Prin nitrarea lui B cu amestec sulfonitric se obţine un singur mononitroderivat. Denumirea compusului carbonilic A este:

A) 3,5-dimetilbenzencarbaldehidă;

B) p-etilbenzaldehidă;

C) metil-p-tolil-cetonă;

D) p-tolilacetaldehidă;

E) 1-fenilpropanal.

12.22. Numărul de compuşi carbonilici izomeri (fără stereoizomeri) cu formula moleculară $C_9H_{10}O$ ce conţine un nucleu benzenic este:

A) 14; B) 5; C) 20;
D) 19; E) 3.

12.23. Numărul de compuşi carbonilici izomeri cu formula moleculară $C_9H_{10}O$ care conţin un nucleu benzenic şi care nu reduc reactivul Tollens este:

A) 14; B) 5; C) 20;
D) 19; E) 3.

12.24. Aldehida cinamică, cu formula moleculară C_9H_8O, se găseşte în scorţişoară şi se utilizează în parfumerie. Prin hidrogenare în prezenţă de nichel formează 3-fenil-1-propanolul. Aldehida cinamică se obţine prin:

A) condensarea crotonică dintre fenil-metil-cetonă şi etanal;

B) condensarea aldolică dintre acetofenonă şi acetaldehidă;

C) condensarea crotonică dintre benzaldehidă şi acetaldehidă;

D) condensarea aldolică dintre acetaldehidă și acetofenonă;

E) oxidarea propilbenzenului.

12.25. Acetaldehida se prepară industrial prin adiția apei la acetilenă, în prezență de $HgSO_4$, sau prin oxidarea etenei cu aer, în prezența catalizatorului $PdCl_2/CuCl_2$, conform ecuației:

$$CH_2=CH_2 + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3CH=O$$

Volumele de acetilenă și etenă, măsurate la 20°C și 2,93 atm, necesare obținerii a câte 223,35 de kg acetaldehidă tehnică de puritate 98,5%, la un randament global al sintezelor de 80%, sunt:

A) 51,25 L; D) 70 m^3;
B) 140 m^3; E) 51,25 m^3.
C) 32,8 m^3;

12.26. Se consideră sinteza:

$$CH_2=CH-CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(500°C)} a \xrightarrow[-HCl]{+H_2O(HO^-)} b \rightarrow \xrightarrow{+H_2Ni} c \xrightarrow[-H_2]{(Cu,t°C)} d$$

Compusul organic d are solubilitatea în apă 20g/100 g apă, la 25°C. Masa de soluție saturată la 25°C de compus d care se obține din 112 L (c.n.) de propenă, considerând reacțiile totale este:

A) 1740 g; D) 1,8 kg;
B) 17,4 kg; E) 2 kg.
C) 1800 g;

12.27. Formaldehida se obține industrial prin dehidrogenarea metanolului, în prezență de catalizator de cupru. Masa de soluție de formaldehidă de concentrație 40% rezultată prin dizolvarea în apă a formaldehidei obținute din 320kg de metanol, dacă randamentul reacției este de 80%, este:

A) 600 g; B) 60 kg; C) 240 kg
D) 240 g; E) 600 kg.

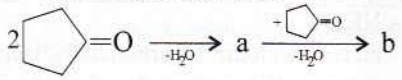
12.28. Cantitatea cea mai mare de reactiv Tollens se consumă pentru 1 mol de:

A) metanal; D) etanal;
B) glioxal; E) acetonă.
C) metilglioxal;

12.29. Numărul aldolilor rezultați din condensarea metanalului cu butanona este:

A) 0; B) 1; C) 2;
D) 3; E) 4.

12.30. Se consideră sinteza:



Compusul b are NE:

A) 1; B) 3; C) 6;
D) 5; E) 2.

12.31. Se oxidează 134,4L (c.n.) de CH_4 în prezență de oxizi de azot la 400-600°C. Masa de formol de se poate prepara, dacă randamentul reacției de oxidare este de 80%, este:

A) 425 g; B) 400 g; C) 475 g;
D) 450 g; E) 5 25 g.

12.32. Se policondensează liniar fenolul cu formaldehida. O cantitate de 10% din formaldehidă se regăsește în grupe hidroximetil, iar restul în punți CH_2. Știind că la sfârșitul procesului în mediu de reacție există 1224g de apă, masa de formol folosită a fost:

A) 1200 g; B) 1300 g; C) 1450 g;
D) 1500 g; E) 1650 g.

Teste tip

12.33. Referitor la compusul rezultat din condensarea crotonică a propanalului sunt corecte afirmațiile:

1. se prezintă sub forma a doi izomeri geometrici;

2. formează prin hidrogenare în prezența nichelului un alcool primar saturat;

3. formează prin hidrogenare cu donori de protoni și electroni ($Na + C_2H_5OH$) o aldehidă saturată;

4. formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 numai acid propanoic.

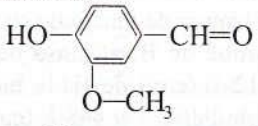
12.34. Referitor la compușii organici cu formula moleculară C_3H_6O și catenă aciclică sunt corecte afirmațiile:

1. sunt patru izomeri;
2. doi dintre ei formează prin hidrogenare în prezență de Ni 1-propanol;
3. sunt doi compuși carbonilici izomeri de funcțiune;
4. un izomer reduce reactivul Tollens.

12.35. Referitor la compușii monocarbonilici saturați cu catenă aciclică care au un conținut în oxigen de 18,604% sunt corecte afirmațiile:
1. în reacțiile de condensare toți pot fi componente metilenice;
2. trei izomeri pot forma prin hidrogenare, cu H_2 în prezență de Ni, alcooli secundari;
3. trei izomeri pot forma acizi prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4;
4. un singur izomer nu poate fi componentă metilenică în reacțiile de condensare.

12.36. Se pot obține prin adiția apei la o alchină compușii carbonilici:
1. etanal, 3-metil-2-butanonă, fenil-metilcetonă;
2. propanal; difenilcetonă, benzencarbaldehidă;
3. 2-pentanonă, acetaldehidă, benzil-fenilcetonă;
4. ciclohexanonă, metanal, naftalencarbaldehidă.

12.37. Vanilina, substanță cu miros de vanilie, are structura:



Referitor la vanilină sunt corecte afirmațiile:
1. conține 31,579% O, procente de masă;
2. reacționează teoretic cu: Na, $[Ag(NH_3)_2]OH$; $CH_3Cl(AlCl_3)$;
3. are denumirea 4-hidroxi-3-metoxibenzencarbaldehidă;
4. are NE=5.

12.38. Se consideră schema de reacții:

$$2C_6H_5—CH=O + A \xrightarrow{-2H_2O} B \xrightarrow{+3H_2(Ni)}$$

$$\rightarrow C \text{ (2,5-dibenzil-1-ciclopentanol)}$$

Compusul B formează prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4:
1. acid benzoic și ciclopentanonă;
2. acid benzoic și acid pentandioic;
3. dioxid de carbon și apă;
4. acid benzoic și 1,2,3-ciclopentantrionă.

12.39. Referitor la acetonă sunt corecte afirmațiile:
1. este solubilă în apă în orice proporție;
2. între moleculele acetonei și moleculele apei se stabilesc legături de hidrogen;
3. are punctul de fierbere mai scăzut decât 2-propanolul;
4. nu se utilizează ca solvent pentru lacuri și vopsele.

12.40. Referitor la etanal nu sunt corecte afirmațiile:
1. este puțin solubil în apă;
2. are moleculele asociate prin legături de hidrogen;
3. nu reduce reactivul Fehling;
4. are miros de mere verzi.

12.41. Cetona A care are un conținut în carbon de 80%, N.E.=5 și nu conține atomi de carbon hibridizați sp se obține prin:
1. acilarea benzenului cu clorură de acetil în prezență de $AlCl_3$;
2. adiția apei la fenilacetilenă;
3. oxidarea etilbenzenului cu soluție slab bazică de $KMnO_4$ la cald;
4. oxidarea 1-feniletanolului prin încălzire în prezență de Cu.

12.42. Compusul organic rezultat din condensarea aldolică dintre metanal și etanal se poate oxida cu reactivul Tollens sau cu soluția acidă de $KMnO_4$, rezultând compușii:
1. acid 3-hidroxipropanoic și respectiv acid propandioic;
2. acid piruvic și respectiv acid β-hidroxipropionic;
3. un hidroxiacid saturat și respectiv un acid dicarboxilic saturat;
4. o dialdehidă și respectiv o hidroxicetonă.

12.43. Referitor la compusul organic cu denumirea: 3-metil-2,5-heptadien-4-onă sunt corecte afirmațiile:

1. se obține prin condensarea crotonică dintre etanal și butanonă;

2. se prezintă sub forma a patru izomeri geometrici;

3. formează prin hidrogenare în prezență de Ni un alcool secundar saturat;

4. are NE=3.

12.44. Nu pot fi componente metilenice în condensările cu compușii carbonilici substanțele:

1. aldehidele: metanal, benzencarbaldehidă, 1-naftalencarbaldehidă, 2,2-dimetilpropanal;

2. aldehidele: etanal, 2-metilpropanal, 3,3-dimetilbutanal, 2-(1-naftil)-etanal;

3. cetonele: difenilcetonă, fenil-terț-butil-cetonă;

4. are NE=3.

12.45. Pot fi componente metilenice în condensările cu compușii carbonilici substanțele:

1. etenă, cloroetan, metanal;

2. nitrometan, propandioat de dimetil, propanonă;

3. benzofenonă, toluen, 2-butină;

4. acetilenă, ciclohexanonă, 2,4-pentandionă.

12.46. Un mol de compus organic rezultat din condensarea aldolică dintre trei molecule de metanal și o moleculă de etanal reacționează teoretic cu:

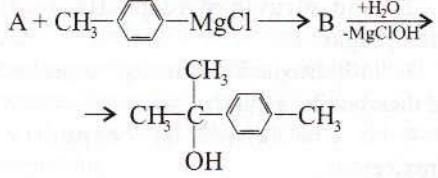
1. 3 moli de Na;

2. 2 moli de $[Ag(NH_3)_2]OH$;

3. 1 mol de NH_2OH;

4. 1 mol de Br_2.

12.47. Se consideră schema de reacții:



Referitor la compusul A sunt corecte afirmațiile:

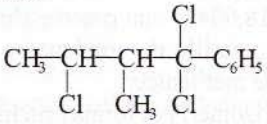
1. reacționează cu 2,4-dinitrofenilhidrazina formând un precipitat galben-portocaliu;

2. nu reduce reactivii Tollens și Fehling;

3. se obține din izopropilbenzen alături de fenol;

4. se utilizează ca solvent și la obținerea polimetacrilatului de metil.

12.48. Se consideră compusul cu clor A cu formula plană:



Compusul organic B rezultat din hidroliza în mediu bazic a compusului A se obține prin:

1. condensarea aldolică dintre o aldehidă saturată și o aldehidă aromatică;

2. oxidarea cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 a unui diol secundar saturat;

3. condensarea crotonică dintre două cetone;

4. condensarea aldolică dintre o aldehidă saturată și o cetonă mixtă.

12.49. Se consideră transformările:

Referitor la compusl B sunt corecte afirmațiile:

1. este o hidrocarbură cu NE=4;

2. are denumirea: 2-metil-1,5-hexadien-3-ină;

3. este izomer de funcțiune cu toluenul;

4. o probă de B cu masa de 460 g va consuma 112 L (c.n.) de H_2 la hidrogenarea în prezență de Pd/Pb^{2+} și 448 L (c.n.) de H_2 la hidrogenarea în prezență de Ni.

13 Compuşi carboxilici şi derivaţii lor funcţionali

Acizi carboxilici

Caracterizare generală

• Acizii carboxilici (R—COOH) sunt compuşi organici care conţin în moleculă grupa funcţională carboxil (—COOH) legată de un radical hidrocarbonat.

• Pentru a determina formula generală a unei serii omoloage de acizi carboxilici se ţine seama că pentru a forma grupa carboxil, grupă terţiară, se îndepărtează doi atomi de hidrogen şi se adaugă doi atomi de oxigen.

$$—CH_3 \xrightarrow{-2H,\ +2O} —COOH$$

Exemple: - acizi monocarboxilici saturaţi cu catenă aciclică: $C_nH_{2n}O_2$;

- acizi dicarboxilici proveniţi de la o arenă mononucleară cu catenă laterală saturată (C_nH_{2n-6}): $C_nH_{2n-10}O_4$.

Clasificare

Compuși carboxilici

- **după natura radicalului hidrocarbonat**
  - **alifatici**
    - **saturați** Ex: $CH_3—CH_2—COOH$
    - **nesaturați** Ex: $CH_2=CH—COOH$
  - **aromatici** Ex: $C_6H_5—COOH$
- **după numărul grupelor carboxil din moleculă**
  - **monocarboxilici** Ex: $CH_3—COOH$
  - **di- sau policarboxilici** Ex: $HOOC—CH_2—COOH$

Denumire

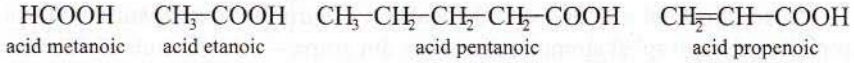
Pentru denumirea acizilor carboxilici, se utilizează mai multe variante în funcţie de complexitatea structurii acestora. Variantele a, b, c sunt recomandate de IUPAC.

a) Denumirea acizilor monocarboxilici se formează după regula:

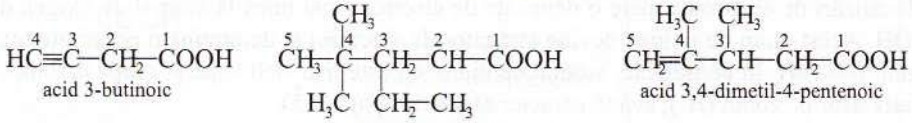
acid + numele hidrocarburii cu aceeaşi catenă de atomi de carbon + sufixul -oic.

Atomul de carbon al grupei carboxil se numerotează întotdeauna cu 1. Se alege catena liniară cea mai lungă care conţine grupa carboxil şi legăturile duble sau triple. De la caz la caz, se ţine seama şi de celelalte aspecte din regula de denumire a hidrocarburilor.

Exemple:



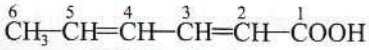
acid metanoic — acid etanoic — acid pentanoic — acid propenoic



acid 3-butinoic

acid 3-etil-4,4-dimetilpentanoic

acid 3,4-dimetil-4-pentenoic

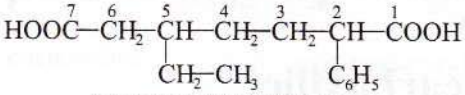


acid 2,4-hexadienoic

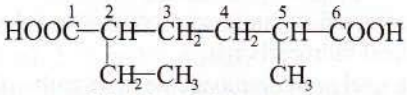
b) Pentru denumirea acizilor dicarboxilici se folosește sufixul -dioic. Catena acizilor dicarboxilici se numerotează astfel încât ramificațiile să aibă indicii de poziție cei mai mici. Dacă în catenă se află două ramificații diferite la distanțe egale de grupele carboxil, numerotarea catenei se face astfel încât radicalul prioritar din punct de vedere al ordinii alfabetice să aibă indicele de poziție cel mai mic.

Exemple:

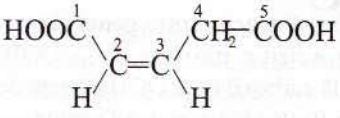
acid etandioic



acid 5-etil-2-fenilheptandioic



acid 2-etil-5-metil-hexandioic

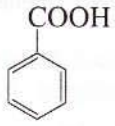


acid cis-2-pentendioic

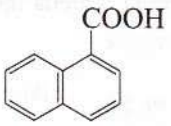
c) Denumirea acizilor care conțin grupa carboxil legată de o catenă ciclică se formează după regula:

acid + numele hidrocarburii cu catenă ciclică + carboxilic.

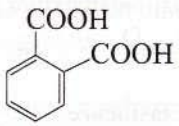
Exemple:



acid benzencarboxilic



acid 1-naftalencarboxilic

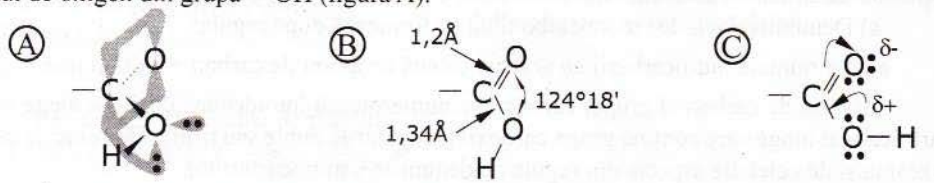


acid 1,2-benzendicarboxilic

d) Foarte mulți acizi au denumiri uzuale (vezi tabel 13.1).

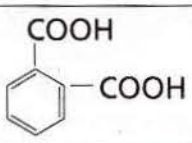
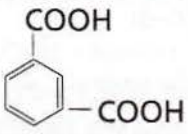
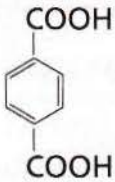
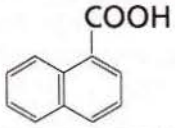
Structură

Atomul de carbon din grupa carboxil (—COOH) este hibridizat sp^2 și de aceea atomii din această grupă se află în același plan. În grupa carboxil, se formează un orbital π extins între atomii O—C=O prin întrepătrunderea laterală a orbitalului p de la atomul de carbon cu un orbital p monoelectronic de la atomul de oxigen dublu legat și cu un orbital hibrid sp^3 dielectronic de la atomul de oxigen din grupa —OH (figura A).



În acest orbital π extins sunt delocalizați electronii π din legătura C=O și perechea de electroni din orbitalul sp^3 al atomului de oxigen din grupa —OH (formula C). Ca urmare a acestei delocalizări de electroni, apare o densitate de electroni mai mică la atomul de oxigen din grupa —OH. Acest atom de oxigen devine atrăgător de electroni și determină o polaritate mai mare a legăturii —OH. În consecință, atomul de hidrogen este mai slab legat și grupa carboxil cedează relativ ușor protonul (H^+), având caracter acid (vezi pag. 355).

Tabelul 13.1.

Formula acidului	Denumirea IUPAC	Denumirea uzuală
$HCOOH$	acid metanoic	acid formic
CH_3COOH	acid etanoic	acid acetic
CH_3-CH_2-COOH	acid propanoic	acid propionic
$CH_3-(CH_2)_2-COOH$	acid butanoic	acid butiric
$CH_3-(CH_2)_3-COOH$	acid pentanoic	acid valerianic
$HOOC-COOH$	acid etandioic	acid oxalic
$HOOC-CH_2-COOH$	acid propandioic	acid malonic
$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	acid butandioic	acid succinic
$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	acid pentandioic	acid glutaric
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	acid hexandioic	acid adipic
$CH_2=CH-COOH$	acid propenoic	acid acrilic
$CH_3-CH=CH-COOH$	acid trans - 2-butenoic acid cis - 2-butenoic	acid crotonic acid izocrotonic
$HOOC-CH=CH-COOH$	acid cis - butendioic acid trans - butendioic	acid maleic acid fumaric
C_6H_5-COOH	acid benzencarboxilic	acid benzoic
	acid 1,2 - benzendicarboxilic	acid ftalic
	acid 1,3 - benzendicarboxilic	acid izoftalic
	acid 1,4 - benzendicarboxilic	acid tereftalic
	acid 1-naftalencarboxilic	acid α - naftoic

Izomerie

În funcție de complexitatea moleculei, acizii pot prezenta diferite tipuri de izomerie: de catenă, de poziție, de funcțiune, geometrică, enantiomerie. Acizii sunt izomeri de funcțiune cu esterii, hidroxialdehidele sau hidroxicetonele, aldoeterii sau cetoeterii.

Exemple:

Ⓐ $CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH$ — acid 4-pentenoic

Ⓑ $CH_2=C(CH_3)-CH_2-COOH$ — acid 3-metil-3-butenoic

Ⓒ $H_3C-CH=CH-CH_2-COOH$ — acid trans-3-pentenoic

Ⓓ $H_3C-CH=CH-CH_2-COOH$ — acid cis-3-pentenoic

Ⓔ $CH_3-CO-O-CH_2-CH=CH_2$ — acetat de alil

Ⓕ $CH_2=CH-CO-CH(OH)-CH_3$ — 2-hidroxi-4-penten-3-onă

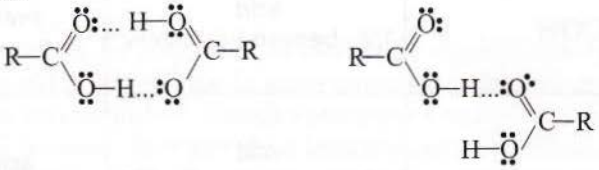
Ⓖ $H-C(COOH)(CH_3)-CH=CH_2$ — acid (R)-2-metil-3-butenoic

Ⓗ $CH_3-C(COOH)(H)-CH=CH_2$ — acid (S)-2-metil-3-butenoic

A și B (izomeri de catenă), A și C (izomeri de poziție), C și D (izomeri geometrici)
A și E (izomeri de funcțiune), B și F (izomeri de funcțiune), G și H (enantiomeri).

Proprietăți fizice

• Structura grupei carboxil face posibilă asocierea moleculelor acizilor carboxilici prin legături de hidrogen.

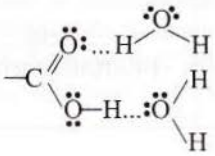


• Acizii inferiori sunt lichizi, iar cei superiori și aromatici sunt solizi. Punctele de topire și de fierbere cresc cu creșterea maselor moleculare și sunt mai mari decât cele ale unor compuși organici cu aceeași catenă (compuși halogenați, alcooli, amine), pentru că moleculele acizilor carboxilici sunt asociate prin legături de hidrogen puternice.

Acidul acetic pur se solidifică la +16,6°C, cristalele formate având aspectul gheții. De aceea, acidul acetic pur este numit și acid acetic glacial.

Acidul benzoic este o substanță solidă cristalină care sublimează ușor.

• Acizii carboxilici inferiori sunt solubili în apă, pentru că între moleculele lor și moleculele apei se stabilesc legături de hidrogen.



Acizii formic şi acetic sunt miscibili cu apa. Solubilitatea în apă scade cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă. Acizii superiori sunt insolubili în apă, dar sunt solubili în solvenţi organici (benzen, eter, compuşi halogenaţi).

• Acizii formic şi acetic au mirosuri puternice, înţepătoare. Termenii mijlocii au mirosuri intense neplăcute, iar cei superiori şi cei aromatici sunt inodori.

Proprietăţi chimice

Proprietăţile chimice ale acizilor carboxilici sunt determinate de grupa carboxil (—COOH), grupă funcţională cu caracter acid.

1. Reacţii comune cu acizi minerali

1.1. Reacţia de ionizare

$\underset{\text{acid carboxilic}}{R—COOH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ion carboxilat}}{R—COO^-} + \underset{\text{ion hidroniu}}{H_3O^+}$ $\qquad k_a = \dfrac{[RCOO^-]\cdot[H_3O^+]}{[RCOOH]}$

$p_{k_a} = -\lg k_a$

• La dizolvarea în apă, acizii carboxilici ionizează slab, într-o reacţie de echilibru, transferând apei protoni. Acizii carboxilici sunt acizi slabi (vezi capitolul 22). Aciditatea compuşilor carboxilici este influenţată de natura radicalului hidrocarbonat din moleculă. Grupele atrăgătoare de electroni, ca de exemplu radicalii hidrocarbonaţi nesaturaţi şi aromatici, măresc aciditatea, iar grupele respingătoare de electroni, ca de exemplu radicalii saturaţi, micşorează aciditatea.

Exemplu: $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+ \qquad k_a = 17{,}72\cdot10^{-5}$ mol/L

• Acizii dicarboxilici ionizează în două trepte ca şi acizii minerali diprotici.

Exemplu: $\underset{\substack{\text{acid etandioic}\\\text{(acid oxalic)}}}{HOOC—COOH} + H_2O \rightleftharpoons HOOC—COO^- + H_3O^+ \qquad k_{a1} = 5400\cdot10^{-5}$ mol/L

$\underset{\substack{\text{hidrogenoetandioat}\\\text{(oxalat acid)}}}{HOOC—COO^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{etandioat}\\\text{(oxalat)}}}{^-OOC—COO^-} + H_3O^+ \qquad k_{a2} = 5{,}4\cdot10^{-5}$ mol/L

1.2. Reacţia cu sărurile acizilor slabi

$xyR—COOH + Me_yA_x \rightarrow y(R—COO)_xMe + xH_yA$

Acizii carboxilici deplasează acizii mai slabi din sărurile lor (vezi capitolul 22).

Exemplu:

$\underset{\text{acid benzoic}}{C_6H_5—COOH} + \underset{\substack{\text{carbonat acid}\\\text{de sodiu}}}{NaHCO_3} \rightarrow \underset{\text{benzoat de sodiu}}{C_6H_5—COONa} + CO_2 + H_2O \qquad k_{a(C_6H_5—COOH)} = 6{,}3\cdot10^{-5}$ mol/L

$k_{a(H_2CO_3)} = 4{,}3\cdot10^{-7}$ mol/L

1.3. Reacţia cu metalele active

$xR—COOH + Me \rightarrow (R—COO)_xMe + x/2H_2$

Metalele active substituie hidrogenul din unii acizi carboxilici. Din reacţie se obţin săruri ale acizilor şi se degajă hidrogen.

Exemplu: $\underset{\text{acid formic}}{2HCOOH} + Zn \rightarrow \underset{\text{formiat de zinc}}{(HCOO)_2Zn} + H_2$

1.4. Reacţia cu oxizii de metal

$2xR—COOH + Me_2O_x \rightarrow 2(R—COO)_xMe + xH_2O$

Unii acizi carboxilici reacţionează cu oxizii bazici formând săruri.

Exemplu: $\underset{\text{acid acetic}}{2CH_3—COOH} + \underset{\substack{\text{oxid de}\\\text{cupru (II)}}}{CuO} \rightarrow \underset{\text{acetat de cupru}}{(CH_3—COO)_2Cu} + H_2O$

1.5. Reacția cu bazele

$xR—COOH + Me(OH)_x \rightarrow (R—COO)_xMe + xH_2O$

Reacția acizilor carboxilici cu bazele este o reacție de neutralizare. Acizii carboxilici reacționează ușor cu hidroxizii alcalini formând săruri solubile, complet disociate în soluție apoasă. Unii acizi pot dizolva bazele insolubile.

Exemple: $C_6H_5—COOH + NaOH \rightarrow C_6H_5—COONa + H_2O$

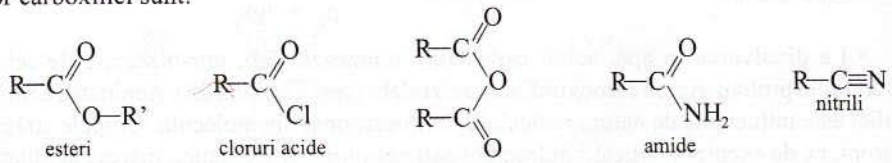
acid benzoic — hidroxid de sodiu — benzoat de sodiu

$2CH_3—COOH + Cu(OH)_2 \rightarrow (CH_3—COO)_2Cu + 2H_2O$

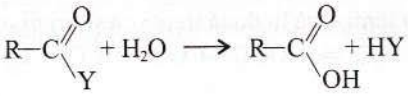
acid acetic — hidroxid de cupru — acetat de cupru

2. Reacții cu formare de derivați funcționali ai acizilor carboxilici

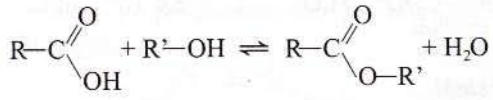
• Derivații funcționali ai acizilor carboxilici se obțin formal prin înlocuirea grupei —OH din grupa carboxil cu un atom sau o grupă de atomi. Cei mai importanți derivați funcționali ai acizilor carboxilici sunt:



• Derivații funcționali ai acizilor carboxilici au proprietatea de a regenera prin hidroliză grupa carboxil.



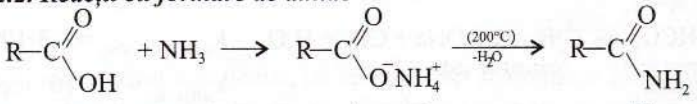
2.1. Reacția de esterificare (vezi pag. 325)



acid carboxilic — alcool — ester

Condiții:
• cataliză acidă (H_2SO_4, HCl).

2.2. Reacții cu formare de amide



acid carboxilic — amoniac — sare de amoniu — amidă

• Acizii carboxilici reacționează cu amoniacul formând săruri de amoniu. Prin încălzirea acestora la peste 200°C, în prezență de amoniac, se obțin amide. Reacția este aplicabilă acizilor care sunt stabili la această temperatură, cum sunt acizii monocarboxilici saturați.

Exemplu: $CH_3—COOH + NH_3 \rightarrow CH_3—COO^-NH_4^+ \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} CH_3—CO—NH_2$

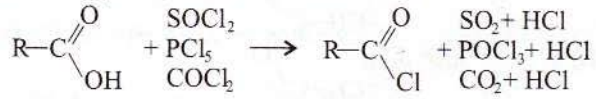
acid acetic — acetat de amoniu — acetamidă

• Dacă în locul amoniacului se utilizează amine, se obțin amide substituite (vezi pag. 168, 169).

Exemplu: $CH_3—COOH + CH_3—CH_2—NH_2 \xrightarrow[-H_2O]{(t°C)} CH_3—C(=O)—NH—CH_2—CH_3$

acid acetic — etilamină — N-etilacetamidă

2.3. Reacții cu formare de cloruri acide



acid carboxilic — clorură acidă

Condiții:
- temperatura camerii sau slabă încălzire.

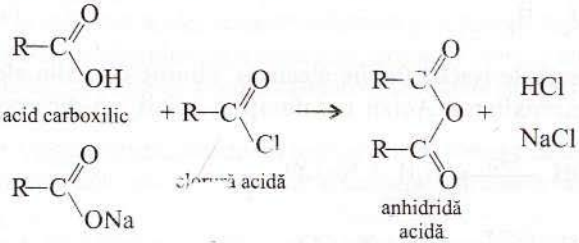
Clorurile acizilor carboxilici, numite și cloruri de acil, se obțin prin tratarea acizilor carboxilici cu: clorură de tionil ($SOCl_2$), pentaclorură de fosfor (PCl_5), fosgen ($COCl_2$) etc. Se preferă utilizarea clorurii de tionil și a fosgenului pentru că produșii de reacție secundari sunt volatili și se obține clorura acidă în stare pură.

Exemple: $CH_3—COOH + SOCl_2 \rightarrow CH_3—CO—Cl + SO_2 + HCl$
acid acetic — clorură de acetil

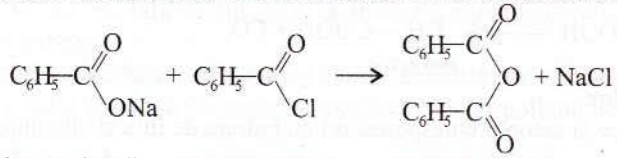
$C_6H_5—COOH + PCl_5 \rightarrow C_6H_5—CO—Cl + POCl_3 + HCl$
acid benzoic — clorură de benzoil

$CH_3—CH_2—COOH + COCl_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CO—Cl + CO_2 + HCl$
acid propanoic — clorură de propanoil

2.4. Reacții cu formare de anhidride

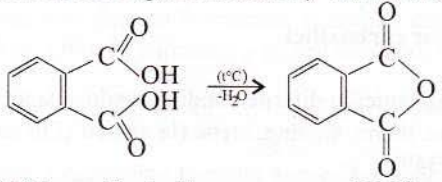


• Anhidridele sunt combinații care rezultă formal prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe carboxil. Metoda generală de sinteză a anhidridelor acizilor carboxilici constă în tratarea acizilor sau a sărurilor de sodiu ale acizilor cu clorurile acide.

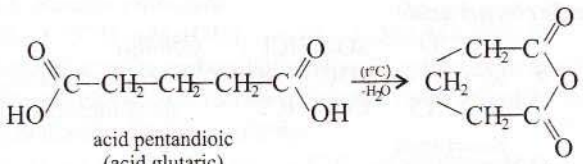
Exemplu: 

benzoat de sodiu — clorură de benzoil — anhidridă benzoică

• Acizii dicarboxilici cu grupele carboxil în pozițiile 1, 4 sau 1, 5 și acizii 1,2-arendicarboxilici elimină apă la încălzire și formează anhidride ciclice.

Exemple: 

acid 1,2-benzendicarboxilic (acid ftalic) — anhidridă 1,2-benzendicarboxilică (anhidridă ftalică)



3. Oxidarea unor acizi

Acizii formic și oxalic se oxidează în prezența unor agenți oxidanți: soluții acide de $K_2Cr_2O_7$ și $KMnO_4$ etc.

$HCOOH + [O] \rightarrow CO_2 + H_2O$ (acid formic)

$HOOC—COOH + [O] \rightarrow 2CO_2 + H_2O$ (acid oxalic)

4. Descompunerea unor acizi

• În funcție de structura lor, în anumite condiții unii acizi suferă descompuneri.

Exemple: $HCOOH \xrightarrow{(H_2SO_4)} H_2O + CO$ (acid formic)

$HOOC—COOH \xrightarrow{(t°C,\ H_2SO_4)} H_2O + CO_2 + CO$ (acid oxalic)

$HCOOH \xrightarrow{(Ni,\ t°C)} CO_2 + H_2$ (acid formic)

• Prin încălzire în prezență de NaOH (topire alcalină), sărurile de sodiu ale acizilor carboxilici se descompun (decarboxilare). Acizii nesaturați și acizii 1,3-dicarboxilici se decarboxilează mai ușor.

Exemple: $C_6H_5—COONa + NaOH \xrightarrow{(t°C)} C_6H_6 + Na_2CO_3$ (benzoat de sodiu → benzen)

$CH_3—COONa + NaOH \xrightarrow{(t°C)} CH_4 + Na_2CO_3$ (acetat de sodiu → metan)

$C_6H_5—CH=CH—COOH \xrightarrow{(t°C)} C_6H_5—CH=CH_2 + CO_2$ (acid cinamic → stiren)

$HOOC—CH_2—COOH \xrightarrow{(130\text{-}160°C)} CH_3—COOH + CO_2$ (acid malonic → acid acetic)

5. Reducerea acizilor

• Acizii se pot reduce la alcoolii corespunzători cu hidrură de litiu și aluminiu ($LiAlH_4$) (vezi pag. 343).

Exemplu: $CH_3—COOH \xrightarrow{(LiAlH_4)} CH_3—CH_2—OH + H_2O$ (acetat de sodiu → alcool etilic)

acid acetic

Metode de obținere a acizilor carboxilici

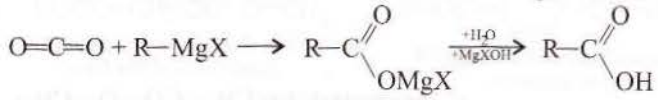
1. Reacții de oxidare

• Oxidarea mai multor compuși organici în diferite condiții conduce la acizi carboxilici. Se pot oxida: alcani, alchene, cicloalchene, diene, alchine, arene (la nucleu și în catena laterală), alcooli, aldehide, cetone (vezi pag. 344 - 349).

2. Reacții de hidroliză

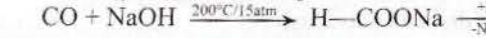
Acizii carboxilici se pot obține prin hidroliza compușilor trihalogenați germinali (vezi pag. 125) și prin hidroliza derivaților funcționali ai acizilor carboxilici (esteri, halogenuri acide, anhidride, amide, nitrili).

3. Adiţia compuşilor organo-magnezieni la CO_2 (vezi pag. 127).



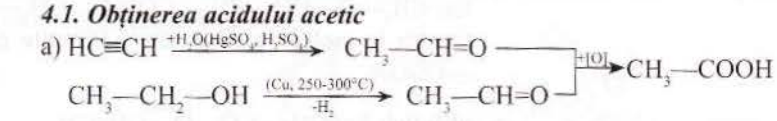
4. Obţinerea industrială a unor acizi

4.1. Obţinerea acidului formic



4.1. Obţinerea acidului acetic

a)



b) Prin distilarea uscată a lemnului se obţine o fracţie apoasă lichidă numită acid pirolignos care conţin acetonă, metanol şi acid acetic.

Utilizări

• Soluţia diluată de acid acetic (3-5%) obţinută prin fermentaţia acetică a alcoolului etilic din vin, numită oţet, este folosită în alimentaţie (vezi pag. 144).

• În industrie, acidul acetic se utilizează la obţinerea: aspirinei, a mătăsii acetat, la obţinerea esterilor, a materialelor plastice şi adezivilor (acetat de vinil), a unor coloranţi. Acetaţii de aluminiu, crom şi fier sunt folosiţi ca mordanţi (fixativi de culoare) în vospitorie. Esterii acidului acetic sunt utilizaţi ca solvenţi.

• Acidul benzoic, obţinut industrial prin oxidarea toluenului cu aer la temperaturi ridicate, este utilizat în medicină ca expectorant şi antiseptic, la conservarea alimentelor, la fabricarea unor coloranţi.

• Acidul formic se utilizează în tăbăcărie pentru decalcifierea pieilor, la obţinerea unor esteri.

• Acidul ftalic se foloseşte în industria coloranţilor, la obţinerea plastifianţilor şi a răşinilor pentru lacuri.

• Acidul tereftalic se utilizează la obţinerea polietilentereftalatului din care se obţin fibre sintetice şi ambalaje.

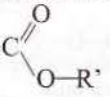
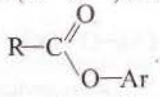
• Acidul oxalic se utilizează în chimia analitică la dozarea calciului.

• Acidul adipic se foloseşte la obţinerea fibrelor poliamidice.

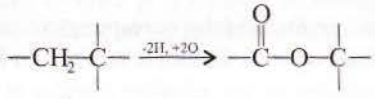
Esteri

Caracterizare generală

• Esterii sunt derivaţi funcţionali ai acizilor carboxilici rezultaţi prin înlocuirea formală a grupei hidroxil (—OH) din carboxil cu un rest de alcool (R—O—) sau un rest de fenol (Ar—O—).

Formula generală:  sau 

• Pentru a determina formula generală a unei serii omoloage de esteri se ţine seama că pentru a forma grupa —CO—O—C se îndepărtează doi atomi de hidrogen şi se adaugă doi atomi de oxigen.



Exemplu: monoesteri nesaturați cu NE=2 cu catene aciclice: $C_nH_{2n-2}O_2$.

Clasificare

Esteri

- **după numărul grupelor —COOR**
  - **monoesteri**: Ex: $CH_3—CO—O—CH_3$
    Conțin în moleculă o singură grupă —COOR.
  - **diesteri și poliesteri**
    Ex: $CH_3—O—CO—CH_2—CO—O—CH_2—CH_3$
    Conțin în moleculă două sau mai multe grupe —COOR.
- **după natura radicalilor hidrocarbonați**
  - **alifatici**: Ex: $CH_3—CO—O—CH=CH_2$
    R și R' sunt radicali alifatici, saturați sau nesaturați.
  - **aromatici**: Ex: $C_6H_5—CO—O—C_6H_5$
    R și R' sunt radicali aromatici.
  - **micști**: Ex: $CH_3—CH_2—CO—O—C_6H_5$
    R și R' sunt unul aromatic și altul alifatic.

Denumire

Esterii acizilor carboxilici se denumesc prin analogie cu sărurile acizilor minerali după una dintre variantele de mai jos.

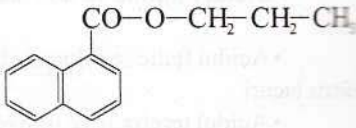
a) Denumirea esterilor de forma R—COOR' se formează după regula:

nume derivat din numele acidului corespunzător prin înlocuirea sufixului -ic cu sufixul -at + + de + numele radicalului R'.

Exemple:

$CH_3—CO—O—CH_2—CH_3$
etanoat de etil
(acetat de etil)

$C_6H_5—CO—O—CH_2—C_6H_5$
benzoat de benzil



1-naftalencarboxilat de propil

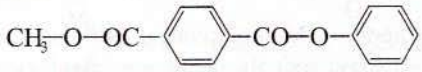
b) Denumirea esterilor acizilor dicarboxilici, de forma R'—OOC—R—COO—R", se formează după regula:

nume derivat din numele acidului corespunzător prin înlocuirea sufixului -ic cu sufixul -at + + de + numele radicalilor R' și R", în ordine alfabetică.

Exemple:

$CH_3—O—OC—CH_2—CO—O—CH_2—CH_3$
propandioat de etil-metil
(malonat de etil și metil)

$CH_3—O—OC—CH_2—CH_2—CO—O—CH_3$
butandioat de dimetil
(succinat de dimetil)



1,4-benzendicarboxilat de fenil-metil
(teleftalat de fenil și metil)

c) Denumirea monoesterilor acizilor dicarboxilici, de forma HOOC—R—COO—R', se formează după regula:

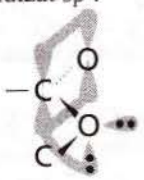
hidrogeno + nume derivat din numele acidului corespunzător prin înlocuirea sufixului -ic cu sufixul -at + de + numele radicalului R'.

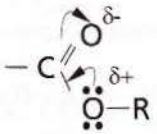
Exemple: $HOOC-CH_2-CO-O-CH_3$ — hidrogenopropandioat de metil (malonat de monometil)

$HOOC-C_6H_4-CO-O-CH_2-CH_3$ — hidrogeno-1,4-benzendicarboxilat de etil (tereftalat de monoetil)

Structură

Ca si în grupa carboxil, în grupa ester (—COOR) există un orbital π extins în care sunt delocalizați electronii π din legătura dublă C=O și o pereche de electroni neparticipanți la legătură de la atomul de oxigen hibridizat sp^3.





Izomerie

• Esterii pot prezenta mai multe tipuri de izomerie în funcție de complexitatea moleculelor lor. Acizii carboxilici și esterii cu aceeași formulă moleculară sunt izomeri de funcțiune. Esterii izomeri care diferă prin mărimea radicalilor R și R' sunt izomeri de compensație.

Exemple: Ⓐ $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-O-CH=CH_2$ — butanoat de vinil

Ⓑ $CH_2=CH-CH(CH_3)-CH_2-C(=O)-OH$ — acid 3-metil-4-pentenoic

Ⓒ CH_3-CH_2, H, $C=C$, $C(=O)-O-CH_3$, H — cis-2-pentenoat de metil

Ⓓ CH_3-CH_2, H, $C=C$, $C(=O)-O-CH_3$, H — trans-2-pentenoat de metil

Ⓔ $H-C(COOCH_3)(CH_3)-CH=CH_2$ — (R)-2-metil-3-butenoat de metil

Ⓕ $CH_3-C(COOCH_3)(H)-CH=CH_2$ — (S)-2-metil-3-butenoat de metil

A și B (izomeri de funcțiune), A și C (izomeri de compensație), C și D (izomeri geometrici), E și F (enantiomeri).

Proprietăți fizice

• Între moleculele slab polare ale esterilor se manifestă forțe van der Waals de dispersie i dipol - dipol.

• Punctele de fierbere ale esterilor variază mult și depind de natura radicalilor R și R'. Esterii au puncte de fierbere mai scăzute decât acizii și uneori chiar decât alcoolii din care provin pentru că moleculele lor nu sunt asociate prin legături de hidrogen. Esterii proveniți din acizii i alcoolii inferiori sunt substanțe lichide la temperatura obișnuită, cu puncte de fierbere relativ căzute.

• Esterii sunt solubili în solvenți organici, iar cei inferiori sunt puțin solubili în apă.

• Esterii inferiori sunt substanțe frumos mirositoare (formiatul de etil are miros de rom, butanoatul de etil de ananas etc.).

Proprietăți chimice

1. Reacția de hidroliză

1.1. Hidroliza în mediu acid

$R—\underset{\text{ester}}{COO—R'} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{acid}}{R—COOH} + \underset{\text{alcool}}{R'—OH}$ *Condiții*: catalizatori acizi (H_2SO_4, HCl).

Reacția este reversibilă și deplasarea echilibrului spre dreapta este favorizată de excesul de apă.

Exemple: $\underset{\text{bezoat de etil}}{C_6H_5—COO—CH_2—CH_3} + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} \underset{\text{acid benzoic}}{C_6H_5—COOH} + \underset{\text{etanol}}{CH_3—CH_2—OH}$

$\underset{\text{acetat de fenil}}{CH_3—COO—C_6H_5} + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} \underset{\text{acid acetic}}{CH_3—COOH} + \underset{\text{fenol}}{C_6H_5—OH}$

1.2. Hidroliza în mediu bazic

$R—\underset{\text{ester}}{COO—R'} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{sare de sodiu}}{R—COONa} + \underset{\text{alcool}}{R'—OH}$ *Condiții*: prezența bazelor tari (NaOH, KOH).

Exemplu: $\underset{\text{acetat de benzil}}{CH_3—COO—CH_2—C_6H_5} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{acetat de sodiu}}{CH_3—COONa} + \underset{\text{alcool benzilic}}{C_6H_5—CH_2—OH}$

În cazul hidrolizei bazice a esterilor fenolici, fenolii rezultați reacționează cu baza în exces formând fenolați.

Exemplu: $\underset{\text{formiat de fenil}}{HCOO—C_6H_5} + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{formiat de sodiu}}{HCOONa} + \underset{\text{fenolat de sodiu}}{C_6H_5—ONa} + H_2O$

2. Reacția cu amoniacul (amonoliză) și aminele

$R—\underset{\text{ester}}{COO—R'} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{amidă}}{R—CO—NH_2} + \underset{\text{alcool}}{R'—OH}$

$R—\underset{\text{ester}}{COO—R'} + \underset{\text{amină primară}}{R''—NH_2} \longrightarrow \underset{\text{amidă N-substituită}}{R—CO—NH—R''} + \underset{\text{alcool}}{R'—OH}$

$R—\underset{\text{ester}}{COO—R'} + \underset{\text{amină secundară}}{R''—NH—R''} \longrightarrow \underset{\text{amidă N,N-disubstituită}}{R—CO—\underset{\displaystyle R''}{\underset{|}{N}}—R''} + \underset{\text{alcool}}{R'—OH}$

Exemple:

$\underset{\text{propanoat de metil}}{CH_3—CH_2—COO—CH_3} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{propanamidă}}{CH_3—CH_2—CO—NH_2} + \underset{\text{metanol}}{CH_3—OH}$

$\underset{\text{acetat de etil}}{CH_3—COO—CH_2—CH_3} + \underset{\text{fenilamină}}{C_6H_5—NH_2} \longrightarrow \underset{\text{N-fenilacetamidă}}{CH_3—CO—NH—C_6H_5} + \underset{\text{etanol}}{CH_3—CH_2—OH}$

Metode de obținere

Esterii se obțin din reacția directă dintre acizi și alcooli, care este o reacție reversibilă, și din reacțiile derivaților funcționali ai acizilor carboxilici cu alcoolii sau fenolii. Reacția directă dintre acizi și fenoli are loc numai în anumite condiții de lucru (eliminând continuu apa din mediul de reacție).

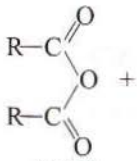
$$\underset{\text{acid carboxilic}}{R—COOH} + \underset{\text{alcool}}{R'—OH} \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} \underset{\text{ester}}{R—COO—R'} + H_2O$$

$$\underset{\text{alcool}}{R'—OH} \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—R'} + HCl$$

$$\underset{\text{clorură acidă}}{R—CO—Cl} + \underset{\text{alcoolat}}{R'—ONa} \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—R'} + NaCl$$

$$\underset{\text{fenol}}{Ar—OH} \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—Ar} + HCl$$

$$\underset{\text{fenolat}}{Ar—ONa} \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—Ar} + NaCl$$



anhidridă acidă

$$\underset{\text{alcool}}{R'—OH} \longrightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—R'} + \underset{\text{acid}}{R—COOH}$$

$$\underset{\text{fenol}}{Ar—OH} \longrightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—Ar} + \underset{\text{acid}}{R—COOH}$$

Utilizări

• Esterii acizilor monocarboxilici inferiori, cum sunt: acetatul de etil, acetatul de n-butil, se utilizează ca dizolvanţi în special pentru lacuri de nitroceluloză.

• Unii esteri sunt utilizaţi ca arome şi esenţe de fructe: formiatul de etil (esenţă de rom), butiratul de etil (miros de piersici şi caise), butiratul de amil (miros de ananas), acetatul de izoamil (miros de banane) etc.

• Unii esteri sunt utilizaţi în parfumerie, de exemplu: acetatul şi propionatul de benzil (miros de iasomie).

• Esterii acizilor dicarboxilici superiori cu alcooli superiori sunt utilizaţi ca plastifianţi pentru policlorură de vinil şi alte mase plastice.

• Unii poliesteri sunt utilizaţi la obţinerea firelor şi fibrelor sintetice şi a răşinilor sintetice (vezi capitolul 18).

Cloruri acide (cloruri de acil)

Caracterizare generală

• Formula generală a unei cloruri acide este: R—CO—Cl.

• Pentru a determina formula generală a unei serii omoloage de cloruri acide se ţine seama că pentru a forma grupa —CO—Cl se îndepărtează trei atomi de hidrogen şi se adaugă un atom de clor şi un atom de oxigen.

$$—CH_3 \xrightarrow{-3H,\ +O,\ +Cl} —CO—Cl$$

Exemplu: clorurile acide ale acizilor monocarboxilici saturaţi cu NE=1: $C_nH_{2n-1}OCl$.

Denumire

Clorurile acide se denumesc după regula:

clorură + de + numele radicalului acil (R—CO—).

Exemple: $\underset{\text{clorură de acetil}}{CH_3—CO—Cl}$ $\underset{\text{clorură de benzoil}}{C_6H_5—CO—Cl}$ $\underset{\text{clorură de propanoil}}{CH_3—CH_2—CO—Cl}$

Proprietăți fizice

Clorurile acizilor inferiori sunt lichide incolore, distilabile, cu miros înțepător, fumegă în aer și sunt lacrimogene. Clorurile acizilor superiori sunt substanțe solide. Clorurile acide se dizolvă în solvenți organici (hidrocarburi, cloroform, benzen). Clorurile acide au puncte de fierbere mai scăzute decât ale acizilor corespunzători pentru că nu au moleculele asociate prin legături de hidrogen.

Proprietăți chimice

Clorurile acide au o reactivitate mare și sunt intermediari importanți în multe sinteze organice.

$R—CO—Cl + H_2O \rightarrow \underset{\text{acid}}{R—COOH} + HCl$

$R—CO—Cl + R'—OH \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—R'} + HCl$

$R—CO—Cl + Ar—OH \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—Ar} + HCl$

$R—CO—Cl + R'—ONa \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—R'} + NaCl$

$R—CO—Cl + Ar—ONa \rightarrow \underset{\text{ester}}{R—COO—Ar} + NaCl$

$R—CO—Cl + NH_3 \rightarrow \underset{\text{amidă}}{R—CO—NH_2} + HCl$

$R—CO—Cl + R'—NH_2 \rightarrow \underset{\text{amidă N-substituită}}{R—CO—NH—R'} + HCl$

$R—CO—Cl + R'—NH—R' \rightarrow \underset{\text{amidă N,N-disubstituită}}{R—CO—NR'_2} + HCl$

$R—CO—Cl + R—COONa \rightarrow \underset{\text{anhidridă acidă}}{R—CO—O—CO—R} + NaCl$

$R—CO—Cl + ArH \xrightarrow{(AlCl_3)} \underset{\text{cetonă}}{R—CO—Ar} + HCl$

$R—CO—Cl + H_2 \xrightarrow{(Pd)} \underset{\text{aldehidă}}{R—CH=O} + HCl$

Anhidride acide

Caracterizare generală

• Anhidridele acide sunt derivați funcționali ai acizilor carboxilici care se obțin formal prin eliminarea unei molecule de apă între două grupe carboxil.

Au formula generală: R—CO—O—CO—R.

• Pentru a determina formula generală a unei serii omoloage de anhidride acide se ține seama că pentru a forma grupa —CO—O—CO— se îndepărtează patru atomi de hidrogen și se adaugă trei atomi de oxigen.

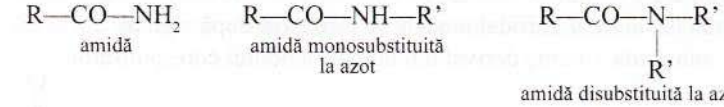
$$—CH_2—CH_2— \xrightarrow{-4H,\ +3O} —\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—$$

Exemplu: anhidride acide cu NE=2: $C_nH_{2n-2}O_3$.

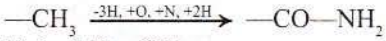
Amide

Caracterizare generală

• Amidele primare pot avea una dintre formulele generale:



• Pentru a determina formula generală a unei serii omoloage de amide se ține seama că pentru a forma grupa —CO—NH_2 se îndepărtează trei atomi de hidrogen și se adaugă un atom de oxigen, un atom de azot și doi atomi de hidrogen.



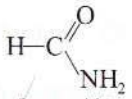
Exemplu: amide saturate cu NE=1: $C_nH_{2n+1}ON$.

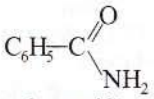
Denumire

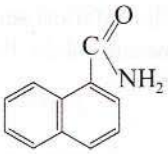
În funcție de structura lor, amidele se denumesc după una dintre variantele de mai jos.

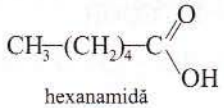
a) Denumirea amidelor primare se formează din denumirea acidului corespunzător prin înlocuirea sufixului -ic sau -oic cu terminația amidă sau prin înlocuirea termenului -carboxilic cu terminația -carboxamidă.

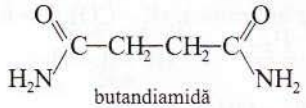
Exemple:


formamidă


benzamidă

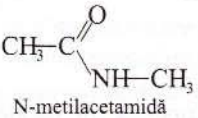

1-naftalencarboxamidă

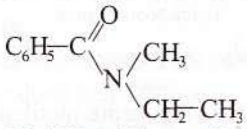

hexanamidă

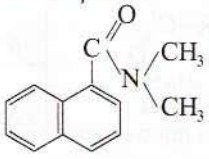

butandiamidă

b) Amidele de tipul R—CO—NHR' sau R—CO—NR'R" sunt denumite ca amide N-substituite. Substituenții R' și R" sunt indicați ca prefix în ordinea alfabetică. Această variantă se utilizează când radicalul R are o structură mai complexă decât radicalii R' și R".

Exemple:

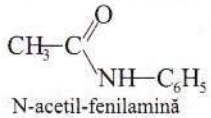

N-metilacetamidă

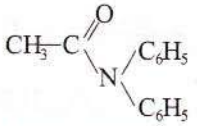

N-etil-N-metil-benzamidă

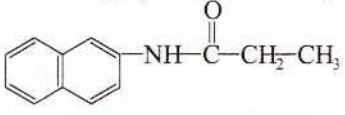

N,N-dimetil-1-naftalencarboxamidă

c) În cazul în care radicalul R are o structură mai simplă decât radicalii R' și R", amidele N-substituente se denumesc ca amine (NH_2—R' sau NHR'R") N-substituite cu grupa acil (R—CO—).

Exemple:

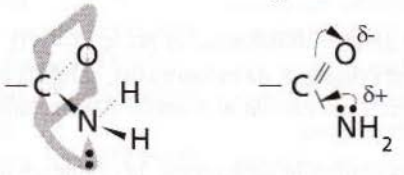

N-acetil-fenilamină (acetanilidă)


N-acetil-difenilamină


N-propanoil-2-naftilamină

Structură

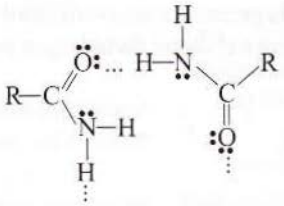
Ca şi în grupa —COOH, în grupa —CO—NH_2 există un orbital π extins.



Electronii π din legătura dublă C=O şi electronii neparticipanţi la legătură ai atomului de azot sunt delocalizaţi în acest orbital π extins (vezi pag. 314). Micşorarea densităţii electronice la atomul de azot are ca efect micşorarea bazicităţii amidelor ($k_a = 10^{-15}$ mol/L) în comparaţie cu aminele ($k_b = 10^{-4} - 10^{-11}$ mol/L). Amidele nu dau reacţii specifice bazelor.

Proprietăţi fizice

• Structura grupei amidice (—CO—NH_2) permite asocierea moleculelor amidelor prin legături de hidrogen.



• Amidele sunt substanţe solide, frumos cristalizate, cu puncte de topire foarte ridicate deoarece moleculele lor sunt asociate prin legături de hidrogen. Excepţie fac formamida şi N,N-dimetilformamida care sunt lichide la temperatura obişnuită.

• Amidele inferioare sunt solubile în apă pentru că între moleculele amidelor şi moleculele apei se pot stabili legături de hidrogen. Solubilitatea în apă scade cu creşterea radicalului hidrocarbonat. Termenii superiori sunt solubili în solvenţi organici polari (cloroform).

Proprietăţi chimice

1. Reacţia de hidroliză

$R—CO—NH_2 + H_2O \rightarrow R—COOH + NH_3$

amidă — acid

Condiţii: încălzire cu soluţii apoase de acizi sau baze.

Exemple: $CH_3—CO—NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3—COOH + NH_3$

acetamidă — acid acetic

$C_6H_5—CO—NH—CH_3 + H_2O \rightarrow C_6H_5—COOH + CH_3—NH_2$

N-metil-benzamidă — acid benzoic — metilamină

2. Reacţia de deshidratare

$R—C(=O)—NH_2 \longrightarrow R—C\equiv N + H_2O$

amidă — nitril

Condiţii:
• agenţi deshidratanţi puternici (P_4O_{10}, PCl_5 etc.).

Exemplu: $C_6H_5—CO—NH_2 \xrightarrow{(P_4O_{10})} C_6H_5—C\equiv N + H_2O$

benzamidă — benzonitril

Utilizări

Ureea ($H_2N—CO—NH_2$) este diamida acidului carbonic. Se obține industrial din amoniac și dioxid de carbon.

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{(150°C,\ 50\ atm)} H_2N—CO—NH_2 + H_2O$$

Ureea este o substanță cristalină, de culoare albă, solubilă în apă și greu solubilă în alcool. Se găsește în organismul animal ca rezultat al transformărilor suferite de proteine și se elimină prin urină.

Se utilizează ca îngrășământ în agricultură, la obținerea unor produși de condensare cu aldehidele etc.

Dimetilformamidă este utilizată ca solvent în anumite domenii.

Poliamidele sunt utilizate la obținerea fibrelor sintetice (vezi capitolul 18).

Nitrili

Caracterizare generală

- Nitrilii au formula generală: R—C≡N.
- Pentru a determina formula generală a unei serii omoloage de nitrili se ține seama că pentru a forma grupa —C≡N se îndepărtează trei atomi de hidrogen și se adaugă un atom de azot.

$$—CH_3 \xrightarrow{-3H,\ +N} —C\equiv N$$

Exemplu: nitril cu NE=2: $C_nH_{2n-1}N$.

Denumire

Denumirea uzuală a nitrililor se formează după regula:

cuvânt derivat din numele acidului corespunzător + nitril.

Exemple: $CH_3—C\equiv N$ (acetonitril); $CH_2=CH—C\equiv N$ (acrilonitril); $C_6H_5—C\equiv N$ (benzonitril)

Proprietăți fizico - chimice

- Nitrilii sunt substanțe lichide sau solide.
- **Reacția de hidroliză**

$$\underset{\text{nitril}}{R—C\equiv N} \xrightarrow{+H_2O} \left[R—\underset{OH}{\overset{|}{C}}=NH\right] \longrightarrow \underset{\text{amidă}}{R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{acid}}{R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OH} + NH_3$$

Prin hidroliza nitrililor în cataliză acidă sau bazică se obțin direct acizi carboxilici. Intermediar în această reacție se formează amide care se pot izola dacă hidroliza se efectuează cu soluție concentrată de H_2SO_4 sau cu H_2O_2 și soluție de NaOH.

Exemplu: $\underset{\text{acetonitril}}{CH_3—C\equiv N} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{acid acetic}}{CH_3—COOH} + NH_3$

Utilizări

Nitrilii sunt intermediari importanți în sintezele organice.

Utilizări

Ureea ($H_2N—CO—NH_2$) este diamida acidului carbonic. Se obține industrial din amoniac și dioxid de carbon.

$$CO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{(150°C,\ 50\ atm)} H_2N—CO—NH_2 + H_2O$$

Ureea este o substanță cristalină, de culoare albă, solubilă în apă și greu solubilă în alcool. Se găsește în organismul animal ca rezultat al transformărilor suferite de proteine și se elimină prin urină.

Se utilizează ca îngrășământ în agricultură, la obținerea unor produși de condensare cu aldehidele etc.

Dimetilformamidă este utilizată ca solvent în anumite domenii.

Poliamidele sunt utilizate la obținerea fibrelor sintetice (vezi capitolul 18).

Nitrili

Caracterizare generală

- Nitrilii au formula generală: R—C≡N.
- Pentru a determina formula generală a unei serii omoloage de nitrili se ține seama că pentru a forma grupa —C≡N se îndepărtează trei atomi de hidrogen și se adaugă un atom de azot.

$$—CH_3 \xrightarrow{-3H,\ +N} —C\equiv N$$

Exemplu: nitril cu NE=2: $C_nH_{2n-1}N$.

Denumire

Denumirea uzuală a nitrililor se formează după regula:

cuvânt derivat din numele acidului corespunzător + nitril.

Exemple: $CH_3—C\equiv N$ (acetonitril); $CH_2=CH—C\equiv N$ (acrilonitril); $C_6H_5—C\equiv N$ (benzonitril)

Proprietăți fizico - chimice

- Nitrilii sunt substanțe lichide sau solide.
- **Reacția de hidroliză**

$$\underset{\text{nitril}}{R—C\equiv N} \xrightarrow{+H_2O} \left[R—\underset{OH}{\overset{|}{C}}=NH\right] \longrightarrow \underset{\text{amidă}}{R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—NH_2} \xrightarrow{+H_2O} \underset{\text{acid}}{R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OH} + NH_3$$

Prin hidroliza nitrililor în cataliză acidă sau bazică se obțin direct acizi carboxilici. Intermediar în această reacție se formează amide care se pot izola dacă hidroliza se efectuează cu soluție concentrată de H_2SO_4 sau cu H_2O_2 și soluție de NaOH.

Exemplu: $\underset{\text{acetonitril}}{CH_3—C\equiv N} + 2H_2O \rightarrow \underset{\text{acid acetic}}{CH_3—COOH} + NH_3$

Utilizări

Nitrilii sunt intermediari importanți în sintezele organice.

PROBLEME

13.1. Să se determine formula moleculară a următorilor compuşi organici:

a) acid monocarboxilic saturat cu catenă aciclică pentru care raportul masic C:O = 1,5;

b) acid dicarboxilic cu NE=3 care conţine 55,17% O, procente de masă;

c) compus carboxilic cu formula brută $C_2H_3O_2$ şi masa molară μ=118 g/mol;

d) acid monocarboxilic provenit de la o alchenă şi despre care se ştie că 21,6 g de acid reacţionează cu 12 g de NaOH;

e) clorura acidă cu NE=1 care conţine 38,37% clor, procente de masă;

f) ester provenit de la un acid monocarboxilic saturat cu catenă aciclică şi de la un alcool monohidroxilic saturat cu catenă aciclică şi pentru care raportul masic H : O = 3:8;

g) monoester cu NE=5 care are masa moleculară M=150;

h) anhidrida unui acid dicarboxilic saturat cu catenă aciclică, anhidridă care are un conţinut masic în oxigen de 42,1%;

i) monoamida cu NE=8, pentru care suma dintre masa relativă a atomilor de carbon şi de azot din moleculă este 146;

j) mononitril care are molecula formată din 7 atomi şi care are un radical hidrocarbonat provenit de la o alchenă.

13.2. Se consideră formula moleculară $C_6H_8O_2$. Scrieţi formulele structurale şi precizaţi denumirile următorilor izomeri cu această formulă moleculară:

a) doi acizi monocarboxilici izomeri de catenă;

b) doi acizi monocarboxilici izomeri de poziţie;

c) doi izomeri geometrici;

d) doi enantiomeri;

e) doi izomeri de compensaţie;

f) doi izomeri de funcţiune.

13.3. Se consideră acizii monocarboxilici cu NE=1 care au în moleculă 10 atomi de hidrogen.

a) Să se determine formula moleculară a compuşilor carboxilici consideraţi.

b) Să se scrie formulele plane şi să se precizeze denumirile următorilor izomeri cu această formulă moleculară:

- acizii carboxilici A şi B cu un atom de carbon asimetric;
- acidul carboxilic C cu cel mai mare număr de atomi de carbon secundari în moleculă;
- acidul carboxilic D cu cel mai mare număr de atomi de carbon primari în moleculă;
- esterii enantiomeri E şi F.

c) Să se determine masa de acid carboxilic C care reacţionează cu 200 g de soluţie de KOH de concentraţie 5,6%.

d) Să se calculeze masa de ester E sau F care formează prin hidroliză bazică 34 g de sare de sodiu.

13.4. Se consideră compusul carboxilic A cu denumirea: acid 4-metil-2-pentendioic.

a) Să se scrie formula plană a compusului A.

b) Să se precizeze numărul de stereoizomeri care au formula plană A.

c) Să se scrie ecuaţiile reacţiilor compusului A cu: $Br_2(CCl_4)$, $CH_3OH(H^+)$, NaOH.

d) Să se calculeze masa de soluţie de Br_2 de concentraţie 4% ce poate reacţiona cu 26,4g de compus A.

e) Să se calculeze compoziţia procentuală de masă a compusului A.

f) Să se calculeze masa de compus A care poate să cedeze $24,088 \cdot 10^{23}$ protoni (H^+).

13.5. Se consideră următorii compuşi organici cu funcţiuni care pot hidroliza:

Ⓐ $CH_3—CH_2—CCl_3$

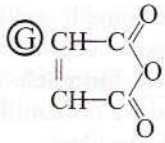
Ⓑ $CH_2=CH—COO—CH_3$

Ⓒ $C_6H_5—CO—Cl$

Ⓓ $CH_3—CH_2—CO—O—CO—CH_2—CH_3$

Ⓔ $N\equiv C—CH_2—CH_2—C\equiv N$

Ⓕ $CH_3—CH_2—OOC—C_6H_4—CO—NH—CH_3$



a) Să se identifice grupele funcționale din fiecare compus.

b) Să se scrie ecuațiile reacțiilor de hidroliză și să se precizeze condițiile de reacție în fiecare caz.

13.6. Să se completeze următoarele ecuații chimice:

a) $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons$

b) $CH_3—COOH + Mg \rightarrow$

c) $CH_3—CH_2—COOH + CuO \rightarrow$

d) $C_6H_5—COOH + NaOH \rightarrow$

e) $HOOC—CH_2—COOH + KOH \rightarrow$

f) $HCOOH + Cu(OH)_2 \rightarrow$

g) $CH_3—COOH + MgCO_3 \rightarrow$

h) $C_6H_5—COOH + NaHCO_3 \rightarrow$

i) $C_6H_5—ONa + CH_3—COOH \rightarrow$

j) $C_6H_5—CO—Cl + C_6H_6 \xrightarrow{(AlCl_3)}$

k) $CH_3—CH=CH—COOH + CH_3—CH_2—OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons}$

l) $CH_3—CO—Cl + CH_3—NH—CH_3 \rightarrow$

m) $(C_6H_5—CO)_2O + C_6H_5—OH \rightarrow$

n) $CH_3—CO—O—CH_2—C_6H_5 + NH_3 \rightarrow$

13.7. Se consideră 197 mL de soluție de acid acetic cu $\rho = 1{,}015\ g/cm^3$ în care se află dizolvate 24 g de acid acetic.

a) Să se determine concentrațiile procentuale și molare ale soluției de acid acetic.

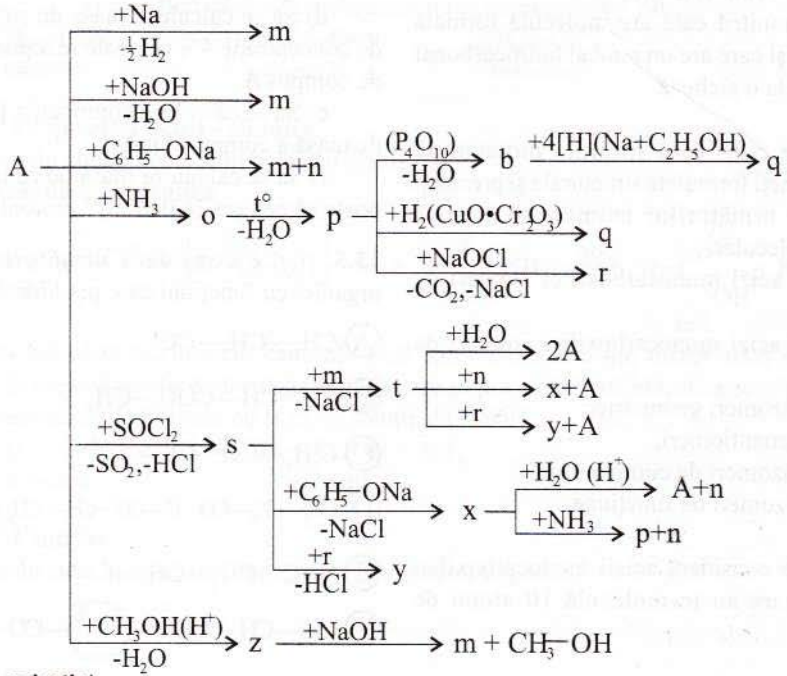
Schema 13.1.

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{+HCl} a \xrightarrow[-NaCl]{+NaCN} b \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} A$$

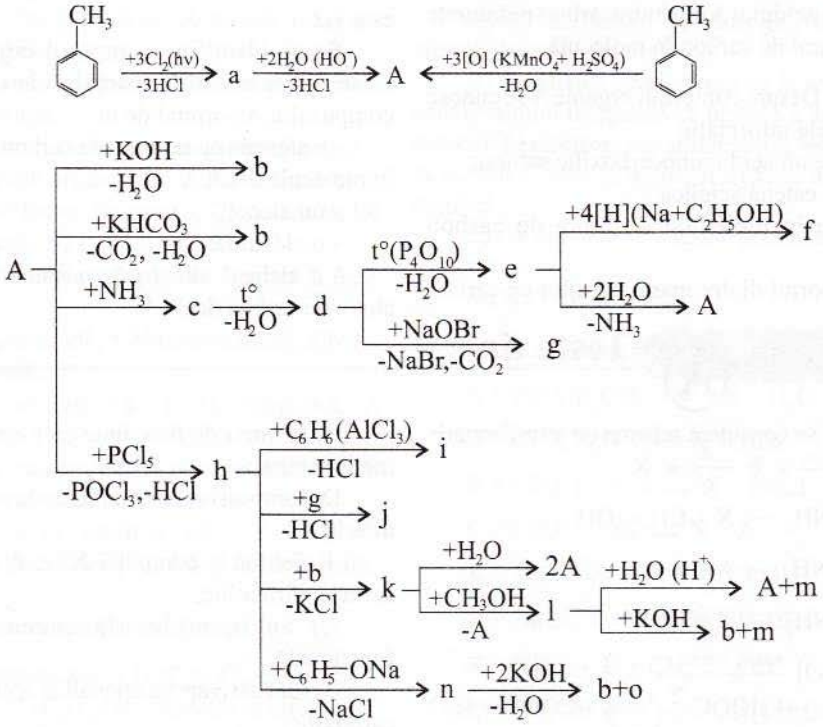
$$CH_2=CH—CH_3 \xrightarrow[-3HCl]{+3Cl_2(500°C)} c \xrightarrow[-3HCl]{+2H_2O(HO^-)} d \xrightarrow{+H_2(Ni)} A$$

$$CH_3—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow[-H_2O]{+2[O]\ (KMnO_4 + H_2SO_4)} A$$

$$CH_3—CH_2—CH=O \xrightarrow[-4NH_3,\ -H_2O,\ -2Ag]{+2[Ag(NH_3)_2]OH} A$$



Schema 13.2.



Schema 13.3.

$$B + NaOH \longrightarrow CH_3-COONa + CH_3-OH$$

$$C + NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3-CH_2-OH$$

$$D + 2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$$

$$E + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH_2}}$$

$$5F + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5HOOC-CH_2-COOH + 3K_2SO_4 + 6MnSO_4 + 14H_2O$$

b) Să se determine pH-ul soluţiei, ştiind $k_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

c) Să se calculeze masa de magneziu care poate reacţiona cu jumătate din cantitatea de soluţie considerată şi volumul (c.n.) de gaz degajat.

d) Să se calculeze masa de soluţie de NaOH de concentraţie 10% necesară neutralizării celeilalte jumătăţi de soluţie.

13.8. Se consideră schema de reacţii 13.1. Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

13.9. Se consideră schema de reacţii 13.2. Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

13.10. Un acid monocarboxilic saturat cu catenă aciclică A conţine 43,243% oxigen, procente de masă.

a) Să se identifice acidul A şi izomerii lui B, C, D, E, F care dau reacţiile din schema 13.3.

b) Să se indice etapele procesului de

obținere a acidului A din hidrocarburi nesaturate cu doi atomi de carbon în moleculă.

13.11. Despre compusul organic A se cunosc următoarele informații:

- este un acid monocarboxilic saturat;
- are catenă aciclică;
- are în moleculă un atom de carbon terțiar;
- raportul dintre masa atomilor de carbon și suma maselor atomilor de hidrogen și oxigen este 1,2.

Să se identifice compusul organic A și să se indice ecuațiile reacțiilor de obținere a compusului A pornind de la:

- o alchenă cu un atom de carbon mai puțin în moleculă decât A;
- un alcool;
- o aldehidă;
- o alchenă simetrică cu număr dublu de atomi de carbon decât A.

Teste tip

A

13.12. Se consideră schema de transformări:

$$a \xrightarrow{+NH_3} b \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ} X$$

$$c + NH_3 \rightarrow X + CH_3—OH$$

$$d + NH_3 \rightarrow X + a$$

$$e + NH_3 \rightarrow X + HCl$$

$$a + 3[O] \xrightarrow{(KMnO_4 + H_2SO_4)} \rightarrow HOOC-C_6H_4-COOH + H_2O$$

$$X \xrightarrow[-H_2O]{(P_2O_{10})} f$$

$$X \xrightarrow[+H_2O]{+4[H]\ (LiAlH_4,\ eter)} g$$

unde X este un compus organic cu NE=5 ce conține 71,111%C, 6,666% H, 11,851% O și 10,37% N (procente de masă).

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Compusul organic X și N-metilbenzamida sunt:

A) izomeri de compensație;

B) amide ale aceluiași acid carboxilic;

C) izomeri de funcțiune cu p-aminofenil-metil-cetona;

D) compuși organici cu formule moleculare diferite.

c) Referitor la compușii X, c, d, e, f, sunt corecte afirmațiile:

A) au în moleculă aceeași grupă funcțională;

B) sunt derivați funcționali ai aceluiași acid carboxilic;

C) au aceeași NE;

D) formează prin hidroliză compusul organic a.

13.13. Se consideră schema de reacții 13.4. unde A este compusul organic rezultat din fermentația acetică a alcoolului etilic.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Compușii organici X, Y și Z sunt:

A) X amidă primară, Y amidă secundară, Z amidă terțiară;

B) amide izomere;

Schema 13.4.

$$A \xrightarrow{+NH_3} a \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ} X$$

$$A + COCl_2 \rightarrow B + CO_2 + HCl$$

$$X \xrightarrow[-H_2O]{+4[H]\ (LiAlH_4,\ eter)} b \xrightarrow[-HCl]{+B} Y \begin{cases} \xrightarrow{+H_2O} b + A \\ \xrightarrow[-H_2O]{+4[H]\ (LiAlH_4,\ eter)} c \end{cases}$$

$$c \xrightarrow[-HCl]{+B} Z \begin{cases} \xrightarrow{+H_2O} c + A \\ \xrightarrow[-H_2O]{+4[H]\ (LiAlH_4,\ eter)} d \end{cases}$$

C) X amidă primară, Y amidă primară monosubstituită la azot, Z amidă primară disubstituită de azot;

D) X amină primară, Y amină secundară, Z amină terţiară;

E) derivaţi funcţionali ai acidului acetic.

c) Compuşii organici X, Y, Z au caracter:

A) slab bazic, B) neutru; C) slab acid; D) puternic bazic; E) puternic acid.

d) Denumirile compuşilor oganici X, Y, Z sunt:

A) X acetamidă, Y N-etilacetamidă, Z N,N-dietilacetamidă;

B) X etilamină, Y dietilamină, Z trietilamină;

C) X etanamidă, Y N-etiletanamidă, Z N,N-dietiletanamidă;

D) X acid aminoacetic, Y acid N-etilaminoacetic, Z acid N,N-dietilaminoacetic.

13.14. Se consideră transformările:

A (caracter bazic) + B ($C_4H_6O_3$, caracter neutru) → C ($C_5H_{11}ON$, caracter neutru) + D ($C_2H_4O_2$, caracter acid)

C ($C_5H_{11}ON$, caracter neutru) + H_2O → A (caracter bazic) + D ($C_2H_4O_2$, caracter acid)

unde A este izomerul cu K_b cea mai mare.

a) Compusul organic A este:

A) trimetilamina;

B) propilamina;

C) izopropilamina;

D) N-metil-etilamina.

b) Compusul organic C este:

A) o amină secundară acilată;

B) o amidă primară nesubstituită;

C) o amidă disubstituită la azot;

D) o amină primară acilată.

c) Compusul organic A are caracter bazic deoarece:

A) are o pereche de electroni neparticipanţi la legătură la atomul de azot;

B) are un atom de hidrogen legat de atomul de azot;

C) are doi radicali alifatici diferiţi;

D) are un număr maxim de atomi de hidrogen.

d) Compusul organic C are caracter neutru deoarece:

A) nu are atomi de hidrogen legaţi de atomul de azot;

B) densitatea de electroni de la atomul de azot este mult micşorată ca urmare a deplasării perechii de electroni neparticipanţi la legătură de la atomul de azot în orbitalul π extins din grupa amidică;

C) are doi radicali alifatici diferiţi la atomul de azot;

D) are NE=1.

13.15. Se consideră reacţiile chimice:

$A + CH_3CH_2OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} X + H_2O$

$B + CH_3CH_2OH \rightarrow X + HCl$

$B + CH_3CH_2ONa \rightarrow X + NaCl$

$C + CH_3CH_2OH \rightarrow X + A$

$X + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} A + CH_3CH_2OH$

$X + NaOH \rightarrow D + CH_3CH_2OH$

$X + NH_3 \rightarrow E + CH_3CH_2OH$

$X + CH_3OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} F + CH_3CH_2OH$

unde A este un acid monocarboxilic aromatic mononuclear pentru care diferenţa dintre masa atomilor de carbon şi suma maselor atomilor de oxigen şi hidrogen din moleculă este egală cu masa moleculară a alcoolului cu care reacţionează acidul.

a) Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Referitor la compusul organic X sunt corecte afirmaţiile:

A) este un ester mixt;

B) are denumirea benzoat de etil;

C) are denumirea benzencarboxilat de etil;

D) are NE=4.

c) Numărul de esteri izomeri cu formula moleculară a compusului X ce nu conţin în moleculă atomi de carbon hibridizaţi sp (fără stereoizomeri) este:

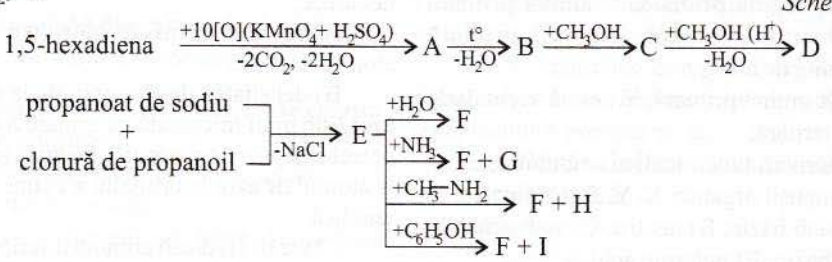
A) 5; B) 24; C) 4; D) 14.

d) Dintre esterii consideraţi la punctul c) formează prin hidroliză acidă acid formic un număr de esteri egal cu:

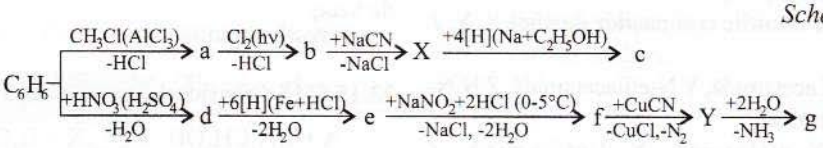
A) 5; B) 24; C) 4; D) 14.

13.16. Se consideră reacţiile:

Schema 13.5



Schema 13.6



$A + PCl_5 \rightarrow X + POCl_3 + HCl$

$A + SOCl_2 \rightarrow X + SO_2 + HCl$

$A + COCl_2 \rightarrow X + CO_2 + HCl$

$A + H_2O \rightarrow A + HCl$

$X + NH_3 \rightarrow B + HCl$

$X + CH_3NH_2 \rightarrow C + HCl$

$X + CH_3NHCH_3 \rightarrow D + HCl$

$X + CH_3OH \rightarrow E + HCl$

$X + F \rightarrow E + NaCl$

$X + C_6H_5OH \rightarrow G + HCl$

$X + H \rightarrow G + NaCl$

$X + C_6H_6 \xrightarrow{(AlCl_3)} C_6H_5COC_6H_5 + HCl$

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Referitor la compusul organic X sunt corecte afirmațiile:

A) are NE=5;

B) are denumirea clorură de benzoil;

C) reacționează cu trimetilamina;

D) este un important agent de acilare în chimia organică.

c) Masa de compus A, de puritate 96%, necesară obținerii a 56,2 kg compus X, dacă randamentul sintezei este de 90%, este:

A) 56,481 kg; C) 54,222 kg;

B) 56,481 g; D) 48,8 kg.

d) Referitor la compușii B, C și D sunt incorecte afirmațiile:

A) conțin un atom de azot în stare de hibridizare sp^3;

B) sunt substanțe izomere;

C) au N.E. diferite;

D) sunt baze mai tari decât metilamina.

e) Referitor la compușii E și G sunt corecte afirmațiile:

A) sunt derivați funcționali ai acidului benzoic;

B) au aceeași NE;

C) prin hidroliză bazică formează benzoat de sodiu;

D) prin amonoliză formează compusul B alături de un alcool sau de un fenol.

13.17. Se consideră transformările din schema 13.5.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Referitor la compușii organici B și E sunt corecte afirmațiile:

A) au aceeași NE;

B) sunt derivați funcționali ai aceluiași acid carboxilic;

C) sunt B: anhidrida butandioică și E: anhidrida propanoică;

D) sunt utilizați ca agenți de acilare.

c) Raportul dintre masa de compus B și masa de compus E care se pot obține din mase egale de 1,5-hexadienă și de amestec echimolecular de propanoat de sodiu și clorură de propanoil este:

A) 0,565; B) 1,768;

C) 22,98:13; D) 13.

13.18. Se consideră transformările din schema 13.6.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Referitor la compuşii organici X şi Y sunt corecte afirmaţiile:

A) sunt izomeri;

B) au NE=6;

C) prin reducere formează amine primare ce sunt termeni succesivi în aceeaşi serie omoloagă;

D) formează acelaşi compus organic prin hidroliză.

c) Dintre variantele de obţinere a compuşilor X şi Y prezentate mai jos, sunt corecte:

A) $C_6H_5Cl + NaCN \rightarrow Y + NaCl$

B) $C_6H_5CONH_2 \xrightarrow{(P_2O_{10})} Y + H_2O$

C) $C_6H_5CH_2NH_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+HNO_2+HCl} m \xrightarrow[-CuCl,\ -N_2]{+CuCN} X$

D) $C_6H_5CH_2CONH_2 \xrightarrow{(P_2O_{10})} X + H_2O$

d) Masele de sodiu şi de etanol anhidru, necesare reducerii unei probe ce conţine 2 moli de compus X şi a altei probe ce conţine 2 moli de compus Y, sunt:

A) egale;

B) 184 g, 368 g;

C) au valori diferite;

D) 184 kg, 368 kg.

Teste tip B

13.19. O probă de metan cu volumul de 13,44 L (c.n.) reacţionează cu clorul gazos la 500°C rezultând un amestec de CH_3Cl, CH_2Cl_2 şi $CHCl_3$ în raportul molar 3:2:1. Acest amestec este tratat mai întâi cu o soluţie apoasă de NaOH şi apoi cu o soluţie acidă de $KMnO_4$. Volumul soluţiei de $KMnO_4$ 2M necesar oxidării totale a amestecului este:

A) 0,28 mL; C) 280 mL; E) 0,028 L.

B) 2,8 L; D) 0,6 L;

13.20. Pentru neutralizarea unei probe cu masa de 21g dintr-un acid tricarboxilic A se consumă 60g de soluţie de NaOH de concentraţie 20%. Ştiind că acidul A formează prin clorurare catalitică un singur compus monoclorurat, acidul este:

A) acid 1,4,5-nafalentricarboxilic;

B) acid 1,3,5-benzentricarboxilic;

C) acid metantricarboxilic;

D) acid 1,2,3-benzentricarboxilic;

E) acid 1,3,4-benzentricarboxilic.

13.21. Se consideră transformările chimice:

$$A(C_8H_6Cl_4) \xrightarrow[-4HCl]{+2H_2O(NaOH)} B \xrightarrow[-4Ag,-8NH_3,-2H_2O]{+4[Ag(NH_3)_2]OH} C \xrightarrow[-H_2O]{t^\circ} D$$

unde D este o substanţă organică cu NE=7 care se mai poate obţine din oxidarea energică a unei hidrocarburi aromatice nesubstituite cu NE=7. Masa de substanţă A necesară obţinerii a 14,8kg de D, la un randament global al reacţiilor de 85%, este:

A) 287 kg; D) 28,7 kg;

B) 28,7 g; E) 0,117 kmoli.

C) 0,117 kg;

13.22. Se încălzeşte în prezenţă de Ni o probă ce conţine 2 moli HCOOH. Dacă randamentul reacţiei de descompunere este de 80%, volumul ocupat de gazele rezultate, măsurat la 27°C şi 3atm, este:

A) 71,68 L; D) 41 L;

B) 26,24 L; E) 26,24 m^3.

C) 32,8 L;

13.23. Cantitatea de acid etandioic ce se poate oxida cu 0,5 L soluţie acidă de $KMnO_4$ 1M este:

A) 1,25 moli; D) 125 moli;

B) 1,25 kmoli; E) 0,125 moli.

C) 12,5 moli;

13.24. O probă cu volumul de 200 cm^3 dintr-o soluţie de acid acetic reacţionează total cu 2,4g de Mg. Concentraţia molară a soluţiei şi volumul (c.n.) de hidrogen degajat sunt:

A) 1M, 22,4L; D) 1M, 0,224L;

B) 0,5M, 2,24L; E) 2M, 224L.

C) 1M, 2,24L;

13.25. Acidul monocarboxilic A are NE=2 și conține 55,814% C (procente de masă). Numărul de acizi carboxilici ce corespund acestor cerințe este:

A) 1; B) 3; C) 4;
D) 5; E) 6.

13.26. Un acid monocarboxilic A care conține 69,565% O reacționează cu un alcool monohidroxilic B rezultând un ester C cu un conținut de 23,529% O. Raportul dintre masa atomilor de carbon și masa atomilor de hidrogen din molecula alcoolului B este 10,5, iar acest alcool nu conține în moleculă atomi de carbon hibridizați sp.

Formula moleculară a esterului C și numărul de esteri care corespund cerințelor problemei sunt:

A) $C_7H_6O_2$, 1; B) $C_8H_8O_2$, 4;
C) $C_8H_8O_2$, 1; D) $C_9H_{10}O_2$, 4;
E) $C_9H_{10}O_2$, 1.

13.27. Numărul de esteri cu formula moleculară $C_8H_8O_2$ care formează prin hidroliză bazică două săruri este:

A) 6; B) 4; C) 3;
D) 1; E) 0.

13.28. Amida saturată A are în molecula sa numai atomi de carbon primari. Formula moleculară a amidei A și numărul de amide izomere cu formula moleculară a amidei A sunt:

A) C_4H_9NO, 8; D) $C_6H_{13}NO$, 1;
B) C_2H_5NO, 3; E) C_3H_7NO, 4.
C) C_7H_7NO, 2;

13.29. Prin transformarea unui acid monocarboxilic aromatic mononuclear A în clorura sa de acil B, masa acidului crește cu 13,6%. Clorura de acil B acilează o amină C cu formula moleculară C_2H_7N rezultând un compus organic D. Numărul de izomeri care corespund compusului D este:

A) 2; B) 4; C) 6;
D) 1; E) 8.

13.30. Acidul monocarboxilic saturat cu catenă aciclică, care formează o sare de argint cu raportul masic C:Ag=1:4,5 este:

A) acid acetic; D) acid metanoic;
B) acid propanoic; E) acid butanoic.
C) acid maleic;

13.31. Un acid carboxilic A conține 41,38% C. O probă de acid A cu masa de 23,2g, care conține 0,2 moli de acid, este neutralizată de 800mL de soluție 0,5M de NaOH. Acidul este:

A) acid vinilacetic; D) acid crotonic;
B) acid fumaric; E) acid succinic.
C) acid acrilic;

13.32. Acidul A se găsește în corpul unor furnici, iar acidul B în fructele de măcriș. Un amestec de A și B se tratează cu 200g de soluție de H_2SO_4 de concentrație 95% la cald, rezultând 89,6L (c.n) de amestec de gaze cu densitatea față de aer d_{aer}=1,135. Concentrația procentuală a soluției de H_2SO_4 după reacție este:

A) 70%; B) 72,25%; C) 74,48%;
D) 75,88%; E) 76%.

13.33. Raportul molar al acizilor A și B din amestecul supus descompunerii de la problema 13,32 este:

A) 2:3; B) 1:3; C) 3:1;
D) 5:3; E) 4:3.

13.34. Un amestec de acid ftalic și acid tereftalic este încălzit la 120°C. Știind că masa amestecului scade cu 3,61%, conținutul în acid ftalic, exprimat în procente de masă, al amestecului este:

A) 25%; B) 50%; C) 33,33%;
D) 66,64%; E) 75%.

13.35. Se consideră șirul de reacții:

$$A \xrightarrow[-2H_2O]{(H_2SO_4)} B \xrightarrow{+2H_2(Ni)} C \xrightarrow[-H_2O]{+2[O](KMnO_4,\ H_2SO_4)} D \rightarrow$$

$$\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(h\nu)} E \xrightarrow[-HCl]{+H_2O(HO^-)} G$$

Știind că G este un α-hidroxiacid optic activ care apare în mușchi la efort fizic prelungit, substanța A este:

A) glicerina; D) alcool alilic;
B) glicol; E) propanol.
C) propenă;

13.36. Sarea de calciu a unui acid monocarboxilic cu NE=1 conţine 18,69% Ca. Numărul acizilor şi esterilor cu formula moleculară a acidului este:

A) 2; B) 3; C) 4;
D) 5; E) 6.

13.37. La combustia a 81,2g de acid dicarboxilic se consumă 47,04L (c.n.) de O_2 şi se formează 25,2g de H_2O. Numărul acizilor care corespund datelor problemei este:

A) 1; B) 2; C) 3;
D) 4; E) 5.

13.38. O masă de 1,85g dintr-un acid monocarboxilic saturat cu catenă aciclică A se dizolvă în apă şi formează 125mL de soluţie 0,2M cu $\rho=1g/cm^3$. Se supune esterificării 1L din soluţia iniţială de acid A cu 1L de soluţie de etanol de concentraţie 92% şi $\rho=0,8g/cm^3$. La echilibru se mai găsesc în soluţie 0,1 moli de acid A. Acidul A şi k_c pentru reacţia de esterificare sunt:

A) acid formic, 4,25;
B) acid propanoic, 3,67;
C) acid metanoic, 3,25;
D) acid acetic, 4,35;
E) acid etanoic, 5,38.

13.39. Se consideră schema:

benzoat de fenil $\xrightarrow[+H_2O]{+HNO_3}$ A $\xrightarrow{+H_2O\,(H^+)}$ B + C

Compuşii B şi C poti fi:

A) acid benzoic, m-nitrofenol;
B) acid m-nitrobenzoic, fenol;
C) acid p-nitrobenzoic, p-nitrofenol;
D) acid benzoic, p-nitrofenol;
E) acid o-nitrobenzoic, fenol.

13.40. Caracterul reducător al acidului oxalic este ilustrat de reacţia:

A) $HOOC—COOH+H_2O \rightleftarrows HOOC—COO^- + H_3O^+$

B) $HOOC—COOH + 2NaHCO_3 \rightarrow NaOOC—COONa+2CO_2 + 2H_2O$

C) $5HOOC—COOH+2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 8H_2O+K_2SO_4+2MnSO_4$

D) $HOOC—COOH+Ca(OH)_2 \rightarrow C_2O_4Ca + 2H_2O$

E) $HOOC—COOH+CH_3OH \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} HOOC—COOCH_3 + H_2O$

13.41. Obţinerea propanoatului de benzil nu are loc în reacţia:

A) $C_6H_5CH_2OH + CH_3CH_2COCl \rightarrow$
B) $C_6H_5CH_2Cl + CH_3CH_2COOAg \rightarrow$
C) $C_6H_5CH_2Cl + CH_3CH_2COOH \rightarrow$
D) $C_6H_5CH_2OH + CH_3CH_2COOH \rightarrow$
E) $C_6H_5CH_2OH + (CH_3CH_2CO)_2O \rightarrow$

Teste tip

13.42. Se consideră reacţiile:

$C_6H_5—CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+3Cl_2(hv)} a \xrightarrow[-3HCl]{+2H_2O(NaOH)} b$

$b + c \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons} d + H_2O$

unde d este un compus organic ce conţine un nucleu benzenic şi trei atomi de carbon primari. Compusul organic d şi acidul 2-fenilpropanoic sunt:

1. izomeri de compensaţie;
2. izomeri de funcţiune;
3. izomeri geometrici;
4. compuşi cu NE=5.

13.43. Din reacţia propanoatului de izopropil cu amoniacul se obţine:

1. o amină şi un alcool;
2. o amidă şi un alcool;
3. o sare de amoniu şi un alcool;
4. o bază mult mai slabă decât amoniacul şi un acid mai slab decât acidul propanoic.

13.44. Se consideră reacţiile:

$CH_2=O+CH_3—CH=O \xrightarrow[-H_2O]{} a \xrightarrow{\text{(reactiv Tollens)}} b \xrightarrow{+H_2(Ni)} c$

$c + d \rightarrow e + H_2O$

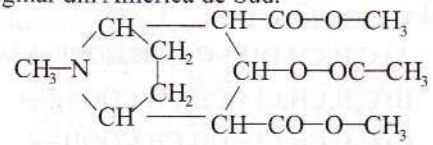
unde e este un compus organic cu azot care are în moleculă doi atomi de carbon nulari, doi primari și unul secundar. Compusul organic e și N-metil-butanamida sunt:

1. compuși organici cu aceeași grupă funcțională în moleculă;
2. izomeri de funcțiune;
3. izomeri de compensație;
4. compuși organici cu NE diferite.

13.45. Din reacția de hidroliză a N,N-dimetilpropanamidei se obțin:

1. două substanțe cu același caracter acido - bazic;
2. o amină și un acid carboxilic;
3. o amidă și un alcool;
4. două substanțe cu caracter acido - bazic diferit.

13.46. Compusul organic A cu formula plană de mai jos este un alcaloid care se găsește în frunzele de Erythroxylon coca, un arbore originar din America de Sud.



Referitor la compusul A sunt corecte afirmațiile:

1. are în molecula sa trei grupe ester și o grupă amină terțiară;
2. un mol de A reacționează cu 3 moli de NaOH;
3. compușii rezultați prin hidroliza unui mol de A reacționează cu 6 moli de sodiu;
4. are NE=3.

13.47. Un acid monocarboxilic saturat cu catenă aciclică A se tratează cu PCl_5 și rezultă o clorură de acil B a cărei masă moleculară este cu 25% mai mare decât masa moleculară a acidului. Referitor la acidul A sunt corecte afirmațiile:

1. sunt doi esteri izomeri de funcțiune cu acidul A;
2. 7,4g de acid A reacționează cu 50mL de soluție de KOH 2M;
3. acidul A are un conținut în carbon de 48,648%;
4. acidul A este izomer de funcțiune cu hidroxipropanona.

13.48. Esterii cu formula moleculară $C_{12}H_{10}O_2$ pot forma prin hidroliză bazică, în exces de KOH:

1. 1-naftalencarboxilat de potasiu și metanol;
2. acetat de potasiu și 1-naftalenolat de potasiu;
3. formiat de potasiu și 1-naftilmetanol;
4. acid β-naftoic și metoxid de potasiu.

13.49. Se consideră transformările:

$$C_6H_5—CH_3 \xrightarrow{(KMnO_4+H_2SO_4)} a \xrightarrow{+b} c \xrightarrow{t^\circ(-H_2O)} d$$
$$e \xrightarrow{+b\,(-CH_3OH)} d \xrightarrow{(P_4O_{10}-H_2O)} f$$

în care d este benzamida.

Referitor la aceste reacții chimice sunt corecte afirmațiile:

1. compușii organici d, e și f sunt derivați funcționali ai compusului a;
2. compușii organici a, d, e și f au aceeași NE;
3. compusul e se poate obține din clorură de benzoil și metanol;
4. compusul f se poate obține un clorobenzen și cianură de potasiu.

13.50. Un amestec de acid formic și acid oxalic este încălzit în prezența acidului sulfuric. Gazele rezultate, după condensarea vaporilor de apă, sunt barbotate prin 150g de soluție de NaOH 20%, când se reduce concentrația NaOH în soluția finală la 4,935%. Gazele nereținute în soluția alcalină ocupă un volum de 3,69 L, la 27°C și 2 atm.

Sunt corecte afirmațiile:

1. masa amestecului de acizi este de 25,9g;
2. compoziția procentuală molară a amestecului de acizi este 8,33% acid formic și 91,66% acid oxalic;
3. masa molară medie a amestecului de gaze rezultate prin descompunerea amestecului

de acizi după condensarea vaporilor de apă este 35,65 g/mol;

4. volumul soluţiei de $KMnO_4$ 1M, acidulată cu H_2SO_4, ce poate fi redusă de amestecul de acizi este de 120 mL.

13.51. Acidul acrilic se obţine la tratarea produsului de deshidratare a glicerinei cu:

1. soluţie de $KMnO_4$ în mediu acid;
2. soluţie de $KMnO_4$ în mediu bazic;
3. soluţie de $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid;
4. reactiv Tollens.

13.52. Esterii izomeri cu formula moleculară $C_4H_6O_2$ pot fi derivaţi funcţionali ai acizilor:

1. formic; 2. acetic;
3. acrilic; 4. propanoic.

13.53. Acidul benzoic rezultă prin hidroliza compuşilor:

1. feniltriclorometan;
2. acetanilidă;
3. benzanilidă;
4. nitrilul acidului fenilacetic.

13.54. Referitor la benzanilidă sunt corecte afirmaţiile:

1. poate hidroliza;
2. prin reducere formează o amină secundară;
3. are NE=9;
4. este o substanţă solidă care se poate obţine prin acilarea anilinei cu C_6H_5COCl în prezenţă de $AlCl_3$.

13.55. Referitor la amidele acidului acetic cu formula moleculară $C_6H_{13}ON$ sunt corecte afirmaţiile:

1. sunt două amide enantiomere;
2. sunt două amide ce conţin numai atomi de carbon primari;
3. prin reducerea acestora se formează amine secundare şi terţiare;
4. prin hidroliza acestora pot rezulta amine primare, secundare şi terţiare.

13.56. Referitor la acidul salicilic (acid o-hiroxibenzoic) sunt corecte afirmaţiile:

1. prezintă legături de hidrogen intramoleculare;
2. 414 g de acid salicilic reacţionează cu 3kg de soluţie de KOH de concentraţie 5,6%;
3. 27,6 g de acid salicilic reacţionează cu 200 g de soluţie de KOH de concentraţie 11,2%;
4. prin deshidratare formează o anhidridă ciclică.

13.57. Se consideră transformările:

$$A + 2NaOH \xrightarrow{(t°C)} B + Na_2CO_3 + H_2O$$

$$HOOC—CH_2—COOH \xrightarrow{(t°C)} A + C$$

Sunt corecte afirmaţiile:

1. gazul C este 2,75 ori mai greu decât gazul B;
2. 1 mol de A reacţionează stoechiometric cu o cantitate de NaOH de 2 ori mai mică decât cantitatea de NaOH cu care reacţionează stoechiometric 104 g de acid malonic;
3. A are punctul de fierbere mai ridicat decât cel al etanolului;
4. acidul malonic conţine de 1,153 ori mai mult oxigen decât A.

13.58. O soluţie de acid formic cu masa de 5g este neutralizată de 10 g de soluţie de NaOH de concentraţie 20%. Referitor la această soluţie sunt corecte afirmaţiile:

1. reacţionează cu 0,6 g de magneziu;
2. raportul molar HCOOH : H_2O = 1:3;
3. conţine 80% oxigen;
4. dacă se diluează cu apă până la volumul de 0,5 l are pH=2,37 ($k_{a_{HCOOH}}$ = $=17,72\cdot10^{-5}$ mol/L).

14 Grăsimi şi acizi graşi

Caracterizare generală

• Grăsimile sunt amestecuri naturale, cu compoziție complexă, alcătuite în principal din trigliceride.

• Trigliceridele, numite şi triacilgliceroli, sunt esteri ai glicerinei (glicerol sau 1,2,3-propantriol) cu acizii graşi şi au formula generală:

$$\begin{array}{l} CH_2-O-CO-R \\ | \\ CH-O-CO-R' \\ | \\ CH_2-O-CO-R'' \end{array}$$

în care radicalii R, R' şi R'' sunt identici sau diferiți.

• Acizii cu care se esterifică glicerina în trigliceridele naturale se numesc acizi graşi. Acizii graşi sunt acizi monocarboxilici cu număr par de atomi de carbon (C_4 - C_{24}), cu catenă liniară, saturați sau nesaturați. Acizii graşi ciclici, acizii graşi cu catenă ramificată sau acizi graşi cu număr impar de atomi de carbon sunt întâlniți în natură doar ocazional. În acizii graşi nesaturați, dublele legături cu configurație cis.

Numerotarea atomilor de carbon dintr-un acid gras începe de la atomul de carbon din grupa carboxil. Desemnarea poziției dublei legături se face în două moduri: cu simbolul Δ^x, de exemplu Δ^9, care arată că dubla legătură se află între C_9 şi C_{10} când numerotarea atomilor de carbon din catenă începe cu atomul de carbon din grupa carboxil sau cu simbolul ω-x, de exemplu ω-7 care arată că dubla legătură se află între C_7 şi C_8 când numerotarea catenei începe de la atomul de carbon din grupa CH_3— aflată la capătul celălalt al catenei, notat şi cu ω.

Exemplu: $\underset{\omega}{CH_3}-(CH_2)_5-\overset{10}{\underset{7}{CH}}=\overset{9}{\underset{8}{CH}}-(CH_2)_7-\overset{1}{COOH}$ acid palmitoleic (Δ^9 sau ω-7)

• Acizii graşi mai răspândiți sunt:

a) saturați:

$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$ (acid miristic sau acid tetradecanoic, simbol 14:0)

$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$ (acid palmitic sau acid hexadecanoic, simbol 16:0)

$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$ (acid stearic sau acid octadecanoic, simbol 18:0)

b) nesaturați:

$CH_3-(CH_2)_5-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

(acid palmitoleic sau acid 9-hexadecenoic, simbol 16:1)

$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

(acid oleic sau acid 9-octadecenoic, simbol 18:1)

$CH_3-(CH_2)_4-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$

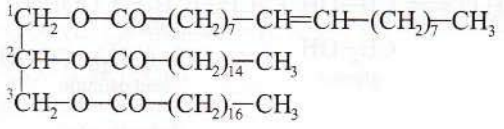
(acid linoleic sau acid 9,12-octadecadienoic, simbol 18:2)

Denumire

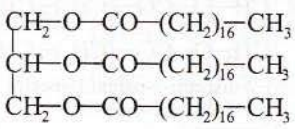
• Se recomandă denumirea trigliceridelor ca triacilgliceroli. Se indică numele fiecărui radical acil (R—CO—) şi poziția lui în molecula glicerolului.

• Alături de aceste denumiri sunt acceptate și denumirile uzuale.

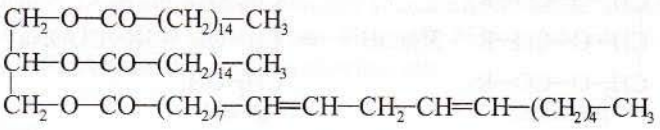
Exemple:



1-oleil-2-palmitil-3-stearil-glicerol
(oleo-palmito-stearină)



1,2,3-tristearil-glicerol
(tristearină)



1,2-dipalmitil-3-linoleil-glicerol
(dipalmito-linoleină)

Clasificare

• După natura radicalilor acil (R—CO—):

Trigliceride →
- **simple** Ex: tristearină
  Cei trei radicali acil provin de la un singur acid gras.
- **mixte** Ex: oleo-palmito-stearină, dipalmito-linoleină
  Cei trei radicali acil provin de la doi sau trei acizi grași.

• După originea grăsimilor

Grăsimi →
- **animale**, care sunt de obicei solide (seu, untură, unt);
- **vegetale**, care sunt de obicei lichide (uleiuri).

Proprietatea grăsimilor de a fi solide sau lichide este determinată de natura acizilor grași care predomină în compoziția trigliceridelor. Acizii saturați generează grăsimi solide, iar acizii nesaturați generează grăsimi lichide. Între aceste două tipuri de grăsimi nu pot fi trasate limite riguroase, pentru că toate grăsimile sunt amestecuri de trigliceride mixte. Trigliceridele simple sunt foarte rar întâlnite.

Proprietăți fizice

• Fiind amestecuri complexe, grăsimile nu au puncte de topire fixe. Ele se topesc în anumite intervale de temperatură.

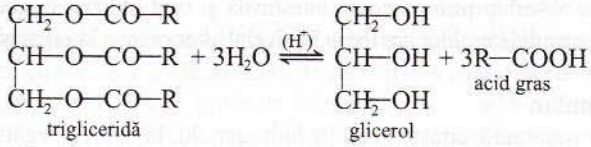
• Grăsimile sunt insolubile în apă, dar sunt solubile în solvenți organici (benzen, toluen, acetonă, eter etc.). Cu apa emulsionează puternic.

Proprietăți chimice

1. Reacția de hidroliză

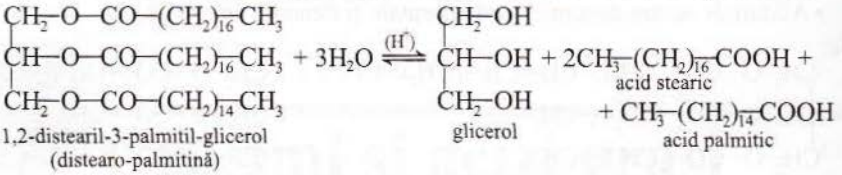
În molecula unui triacilglicerol se află trei grupe esterice care dau reacții de hidroliză.

1.1. Hidroliza în mediu acid

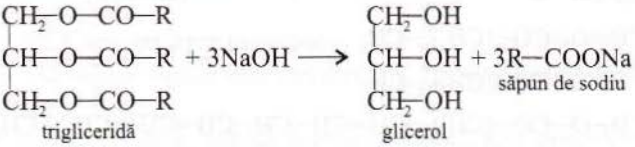


trigliceridă — glicerol — acid gras

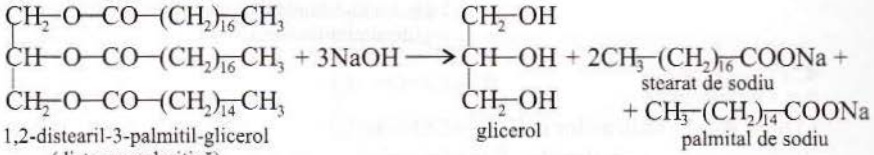
Exemplu:



1.2. Hidroliza în mediu bazic



Exemplu:



• Amestecul de săruri de sodiu ale acizilor graşi obţinut prin hidroliza bazică a grăsimilor reprezintă săpunul de sodiu. Hidroliza bazică a grăsimilor se numeşte saponificare (vezi capitolul 18).

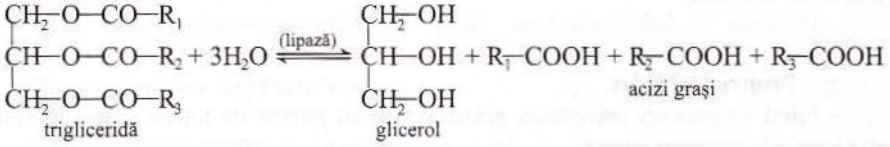
• Indicele de saponificare reprezintă cantitatea de hidroxid alcalin (NaOH, KOH), exprimată în mg, care reacţionează cu un gram de grăsime.

1.3. Hidroliza enzimatică

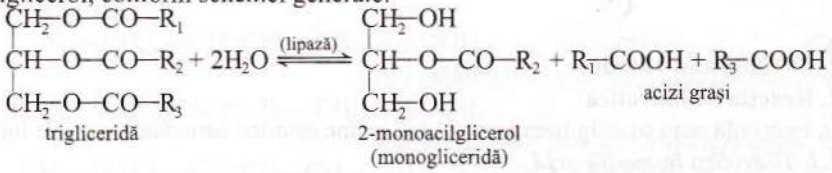
Hidroliza trigliceridelor din grăsimi este o etapă importantă în procesul complex de metabolizare a grăsimilor în organismele vii.

Enzimele care hidrolizează grăsimile se numesc lipaze. Lipazele din sucul pancreatic asigură digestia intenstinală a grăsimilor din alimente.

O parte din trigliceridele alimentare (25%) sunt scindate sub acţiunea lipazei pancreatice la acizi graşi şi glicerol.



Prin acţiunea lipazei pancreatice care prezintă specificitate pentru grupele esterice din poziţiile 1 şi 3 din moleculele trigliceridelor, o altă parte din trigliceride sunt transformate în 2-monoacilglicerol, conform schemei generale:

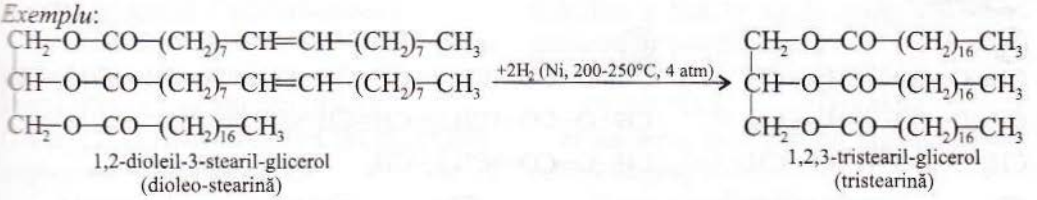


Produşii de hidroliză sunt absorbiţi prin mucoasa intestinală şi sunt utilizaţi în alte procese biochimice. Hidroliza enzimatică a triacilglicerolilor are loc şi la nivelul altor organe în organismele vii.

2. Hidrogenarea grăsimilor

Hidrogenarea grăsimilor nesaturate constă în adiţia hidrogenului la dublele legături C=C.

Exemplu:



1,2-dioleil-3-stearil-glicerol (dioleo-stearină)

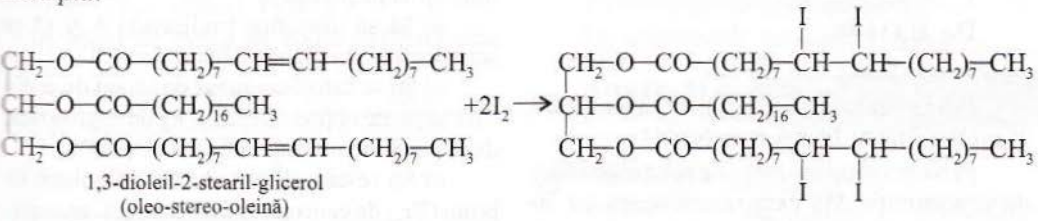
1,2,3-tristearil-glicerol (tristearină)

• Reducerea nesaturării grăsimilor conduce la o creștere a temperaturii de topire și a rezistenței la degradarea oxidativă. După hidrogenare, uleiurile vegetale devin solide. Unele uleiuri vegetale hidrogenate sunt utilizate la obținerea margarinei. Grăsimile hidrogenate sunt și materii prime pentru obținerea săpunurilor, a unor detergenți, a stearinei etc.

3. Adiția halogenilor

Halogenii (Br_2, I_2) se pot aditiona la dublele legături C=C din moleculele trigliceridelor.

Exemplu:



1,3-dioleil-2-stearil-glicerol (oleo-stereo-oleină)

• Indicele de iod reprezintă cantitatea de iod, exprimată în grame, care reacționează cu 100g de grăsime.

Utilizări

Grăsimile se utilizează: în alimentație, la obținerea săpunului, a unor preparate farmaceutice și cosmetice, a margarinei, a unsorilor consistente, drept combustibil. Uleiurile sicative se folosesc la fabricarea lacurilor și vopselelor. Uleiurile sicative conțin în molecula lor multe legături duble și au proprietatea de a forma sub acțiunea oxigenului din aer pelicule aderente, dure, transparente, insolubile și rezistente. Sunt sicative uleiurile de: in, tung etc.

PROBLEME

14.1. Să se determine formula moleculară a următorilor compuși organici:

a) trigliceride simplă saturată cu masa moleculară M = 806;

b) acidul gras cu NE=1 care conține 11,267% O, procente de masă;

c) acid cervonic, acid gras cu 6 legături duble C=C, care are molecula formată din 56 de atomi;

d) trigliceride mixtă cu NE=5, care are trei radicali acil cu același număr de atomi de carbon și care conține 76,309% C, procente de masă.

14.2. Se consideră trigliceridele din schema 14.1.

a) Să se scrie denumirile trigliceridelor considerate.

b) Să se identifice trigliceridele care au în moleculă atomi de carbon asimetrici.

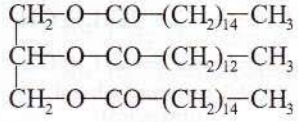
c) Să se precizeze numărul de stereoizomeri care corespund formulei plane B și să se scrie formulele lor structurale.

d) Să se precizeze nesaturarea echivalentă a trigliceridelor A și C.

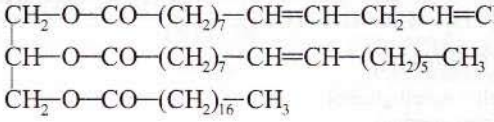
e) Să se scrie ecuațiile următoarelor reacții chimice:

Schema 14.1.

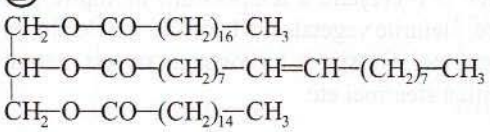
Ⓐ



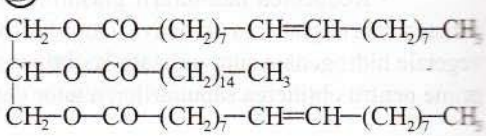
Ⓒ



Ⓑ



Ⓓ



$A + NaOH \rightarrow$

$B + Br_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$

$C + H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

$D + H_2O \overset{(H^+)}{\rightleftharpoons}$

$D + I_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$

f) Să se calculeze indicele de saponificare al trigliceridei A, în raport cu NaOH.

g) Să se calculeze masa de soluție de brom de concentrație 5% care reacționează cu 50 mmoli de trigliceridă B.

h) Să se calculeze numărul de moli de trigliceridă C care poate să reacționeze total cu 102,5 L de hidrogen, măsurați la 227°C și 4 atm, dacă hidrogenul se adiționează cu un randament de 90% și masa de trigliceridă hidrogenată obținută.

i) Să se calculeze indicele de iod al trigliceridei D.

14.3. Despre o trigliceridă A se cunosc următoarele informații:

- are indicele de saponificare în raport cu KOH 189,6 mg;
- are indicele de iod 57,337 g;
- formează prin hidrogenare o trigliceridă simplă;
- nu are atom de carbon asimetric;
- are un singur radical acil nesaturat, care provine de la unul dintre acizii grași nesaturați indicați la pagina 232.

a) Să să identifice trigliceride A și să se scrie formula ei plană și denumirea ei.

b) Să se calculeze masa de săpun de sodiu care se poate obține din 221,5 kg de trigliceridă, dacă randamentul saponificării este 80%.

c) Să se calculeze volumul de soluție de brom (Br_2) de concentrație 0,05 moli/L care este decolorat de 44,3 g de trigliceridă A.

d) Să se calculeze volumul (c.n.) de H_2 necesar hidrogenării a 88,6 kg de trigliceridă A, considerând reacția totală.

14.4. Un ulei, cu indicele de iod 57,336 formează prin hidrogenare tristearina, iar prin saponificare sărurile a doi acizi grași.

a) Să se identifice trigliceride componentă a uleiului, știind că are structură simetrică și că are în moleculă un singur radical acil saturat.

b) Să se calculeze indicele de saponificare în raport cu KOH.

c) Să se calculeze volumul soluției de $Na_2S_2O_3$ de concentrație 0,1 M necesar titrării excesului de iod, dacă 8,86 g ulei a fost tratat cu 5,334 g iod.

Teste tip

Ⓐ

14.5. Se consideră transformările:

$$A \xrightarrow{+2H_2(Ni)} B \xrightarrow{+3NaOH} C + 2D + E$$

(trigliceridă mixtă cu structură simetrică)

unde D și E sunt compuși organici ce conțin 7,516% Na și respectiv 8,273% Na.

a) Compusul organic A este:

A) oleo-palmito-oleina;
B) dioleo-stearina;
C) 1,3-dioleil-2-palmitil-glicerol;

D) 1,2-dioleil-3-palmitil-glicerol.

b) Cunoscând că acizii palmitoleic (F) şi linoleic (G) au structurile:

F: $CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$;

G: $CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$

trigliceride A este izomeră cu:

A) oleo-palmitoleo-stearina;

B) stearo-palmito-linoleina;

C) 1-oleil-2-stearil-3-palmitoleil-glicerol;

D) 1-stearil-2-linoleil-3-palmitil-glicerol.

c) Formula procentuală a compusului B este:

A) 76,566% C, 12,296% H, 11,136% O;

B) 76,56% C, 11,13% H; 12,29% O;

C) C:H:O = 6,87:1,1:1;

D) 77%C, 12% H; 11% O.

d) Masa de săpun de sodiu obţinută prin hidroliza a 538,75 kg de compus B, dacă randamentul este 80%, este:

A) 584 kg; B) 431 kg;

C) 556,25 kg; D) 445 kg.

e) Referitor la compusul organic B sunt corecte afirmaţiile:

A) este o trigliceridă saturată;

B) este un ulei sicativ;

C) este solubilă în CCl_4 şi în C_6H_6;

D) are indicele de saponificare 194,89 mgKOH/1g B.

f) Referitor la triglicera A sunt corecte afirmaţiile:

A) se dizolvă în apă;

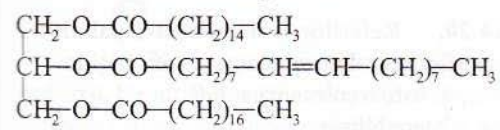
B) are indicele de iod 59,2 g I_2/100g A;

C) formează cu apa o emulsie;

D) se găseşte în grăsimile vegetale.

Teste tip B

14.6. Denumirea trigliceridei:



este: A) 1-oleil-2-palmitil-3-stearil-glicerol;

B) oleo-palmito-stearină;

C) 1-palmitil-2-oleil-3-stearil-glicerol;

D) 1-miristel-2-linoleil-3-palmitil-glicerol;

E) 1,3-distearil-2-oleil-glicerol.

14.7. Nesaturarea echivalentă a trigliceridei din schema 14.2 este:

A) 4; B) 3; C) 0;

D) 7; E) 5.

14.8. Masa de carbon care se află în 44,5 g de tristearină este:

A) 34,2 g; B) 342 g; C) 342 mg;

D) 68,4 g; E) 89 g.

14.9. Procentul masic de oxigen din 1,2-dipalmitil-3-stearil-glicerol este:

A) 23%; B) 11,56%; C) 5,78%;

D) 15%; E) 33%.

14.10. Masa de soluţie de NaOH de concentraţie 24% cu care reacţionează 221 kg de trioleină este:

A) 30 g; B) 125 g; C) 12,5 kg;

D) 250 kg; E) 125 kg.

14.11. Indicele de saponificare al trioleinei este:

A) 125 mg NaOH; D) 19 mg KOH;

B) 13,52 mg NaOH; E) 380 mg KOH.

C) 190 mg KOH;

14.12. Indicele de iod al trioleinei este:

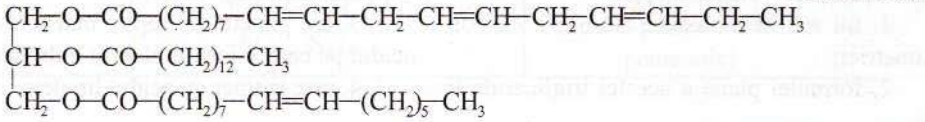
A) 86,2 g; D) 172,4 g;

B) 43,1 g; E) 0 g.

C) 86200 mg;

14.13. O probă de grăsime cu masa de 15g se

Schema 14.2.



tratează cu 300g de soluție de iod de concentrație 12%. Excesul de iod consumă la titrare 750 mL de soluție de tiosulfat de sodiu 0,2M.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Indicele de iod al grăsimii este:

A) 113; B) 127; C) 146;
D) 83; E) 176,5.

14.14. O probă de grăsime cu masa de 18,75g se supune saponificării cu 200g de soluție de KOH de concentrație 11,2%. Excesul de KOH reacționează cu 200mL de soluție de HCl 1M. Indicele de saponificare al grăsimii este:

A) 385mg KOH/1g;
B) 274,3mg KOH/1g;
C) 597,33mg KOH/1g;
D) 173,4mg KOH/1g;
E) 197,2mg KOH/1g.

14.15. Masa de săpun care se obține prin saponificarea unui kilogram de tristearină cu NaOH, dacă masa săpunului conține 80% stearat de sodiu și 20% H_2O este:

A) 1300,25g; D) 1426,74g;
B) 1289,32 g; E) 1325,45g.
C) 1276,51 g;

Teste tip

14.16. Sunt corecte afirmațiile referitoare la acizii grași:

1. sunt acizi monocarboxilici;
2. au catenă liniară;
3. au în moleculă un număr par de atomi de C;
4. sunt saturați sau nesaturați.

14.17. La hidroliza unei grăsimi pot rezulta acizii:

1. palmitic, butiric, malonic;
2. stearic, oleic, butiric;
3. oleic, stearic, adipic;
4. oleic, palmitic, miristic.

14.18. Referitor la 1-palmitoleil-2-oleil-3-palmitil-glicerol sunt adevărate afirmațiile:

1. are în moleculă 5 legături π;
2. are în moleculă un atom de carbon asimetric;
3. are indicele de saponificare în raport cu NaOH 144,5 mg;
4. formează prin hidrogenare tripalmitina.

14.19. Referitor la 1,3-distearil-2-linoleil-glicerol sunt corecte afirmațiile:

1. nu are în moleculă atomi de carbon asimetrici;
2. formulei plane a acestei trigliceride îi corespund 3 stereoizomeri;
3. formează prin hidrogenare tristearină;
4. 1 mol de trigliceridă adiționează 5 moli de Br_2.

14.20. Referitor la 1-miristil-2-palmitil-3-stearil-glicerol nu sunt corecte afirmațiile:

1. este o substanță solidă;
2. are NE=0;
3. are indicele de iod 0;
4. este solubilă în apă.

14.21. Despre acizii grași palmitoleic (A) și linoleic (B) sunt corecte afirmațiile:

1. A și B au în moleculă același număr de electroni π;
2. A este un acid Δ^9, iar B este un acid ω-6;
3. A și B formează prin hidrogenare în prezență de Ni același compus;
4. 25,4 g de A sau 14 g de B reacționează cu aceeași cantitate de brom.

14.22. Referitor la acidul (9Z, 12Z, 15Z) - octadecatrienoic, numit și acid linolenic, sunt corecte afirmațiile:

1. este un acid ω-3;
2. are NE=4;
3. are punctul de topire mai scăzut decât acidul pe care îl formează prin hidrogenare;
4. este izomer cu acidul linoleic.

15 Aminoacizi şi proteine

Aminoacizi

Caracterizare generală

• Aminoacizii sunt compuşi organici cu funcţiuni mixte care conţin în molecula lor grupa carboxil (—COOH) cu caracter acid şi grupa amino ($—NH_2$) cu caracter bazic şi au formula generală $R—CH(NH_2)COOH$, unde R este un radical organic care poate să fie un rest hidrocarbonat sau poate să conţină şi alte grupe funcţionale, inclusiv grupe carboxil sau amino.

• Deoarece grupele —COOH şi $—NH_2$ se neutralizează reciproc, intramolecular, aminoacizii apar ca amfion ($H_3N^+—CH(R)—COO^-$), ion ce conţine ambele tipuri de sarcini electrice (vezi pag. 241).

• Dintre cei aproximativ 300 de aminoacizi care se găsesc în natură, circa 20 intră în structura proteinelor naturale. Aceştia se numesc aminoacizi naturali şi sunt α-aminoacizi.

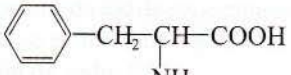
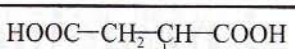
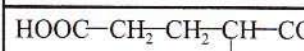
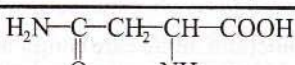
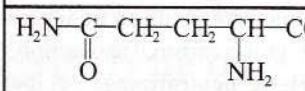
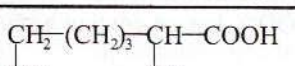
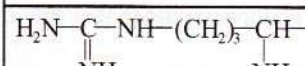
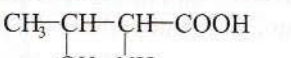
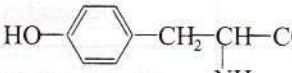
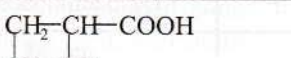
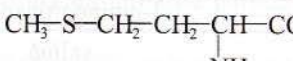
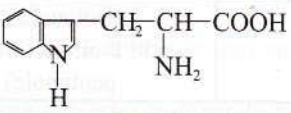
Denumire

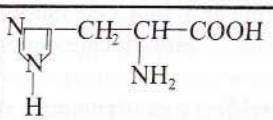
• Dintre grupele funcţionale amino şi carboxil, prioritară în stabilirea denumirii este grupa carboxil. Denumirea unui aminoacid se obţine prin adăugarea prefixului amino la numele acidului. Se indică şi poziţia grupei amino în catena acidului.

Sunt însă mult mai utilizate denumirile aminoacizilor preluate din biochimie.

Tabelul 15.1.

Tipul aminoacizilor	Formula plană	Denumirea	Denumirea prescurtată
acizi monoamino-monocarboxilici	$CH_2(NH_2)—COOH$	glicocol sau glicină (acid aminoacetic)	Gli
	$CH_3—CH(NH_2)—COOH$	alanină (acid 1-aminopropanoic)	Ala
	$CH_3—CH(CH_3)—CH(NH_2)—COOH$	valină (acid 2-amino-3-metil-butanoic)	Val
	$CH_3—CH(CH_3)—CH_2—CH(NH_2)—COOH$	leucină (acid 2-amino-4-metil-pentanoic)	Leu
	$CH_3—CH_2—CH(H_3C)—CH(NH_2)—COOH$	izoleucina (acid 2-amino-3-metil-pentanoic)	Ile

acizi monoamino-monocarboxilici		fenilalanină (acid 2-amino-3-fenil-propanoic)	Fen
aminoacizi dicarboxilici		acid aspartic sau acid asparagic (acid 2-aminobutandioic)	Asp
		acid glutamic (acid 2-aminopentandioic)	Glu
amidele aminoacizilor dicarboxilici		aspargină	Asn
		glutamină	Gln
aminoacizi bazici		lisină (acid 2,6-diamino-hexanoic)	Lis
		arginină	Arg
hidroxiamino-acizi		serină (acidul 2-amino-3-hidroxipropanoic)	Ser
		treonină (acid 2-amino-3-hidroxibutanoic)	Tre
		tirosină acid 2-amino-3-(p-hidroxifenil)-propanoic	Tir
aminoacizi ce conțin sulf		cisteină (acid 2-amino-3-tio-propanoic)	Cis
		metionină (acid 2-amino-4-metiltiobutanoic)	Met
aminoacizi heterociclici		prolină	Pro
		triptofan	Trp

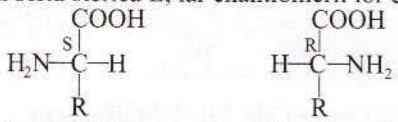
aminoacizi heterociclici		histidină	His

• Organismul uman nu poate să sintetizeze scheletul atomilor de carbon corespunzători unor aminoacizi. Aceşti aminoacizi se procură din hrană şi sunt numiţi aminoacizi esenţiali.

Ei sunt: valină, leucină, izoleucină, lisină, metionină, treonină, fenilalanină, triptofan şi histidină. Arginina este considerată un aminoacid esenţial pentru copii, dar nu şi pentru adulţi.

Izomeri

Cu excepţia glicinei, α-aminoacizii naturali conţin cel puţin un atom de carbon asimetric şi sunt optic activi. Atomul de carbon asimetric din poziţia α are configuraţia S. În formulele de proiecţie, grupa amino se află în stânga, iar atomul de hidrogen în dreapta. S-a convenit ca aceşti α-aminoacizi să facă parte din seria sterică L, iar enantiomerii lor din seria D.



L-α-aminoacid D-α-aminoacid

Notaţiile L şi D nu au nici o legătură cu cuvintele levogir şi dextrogir, deoarece nu există nicio legătură între configuraţia atomului de carbon asimetric şi sensul în care este rotit planul luminii polarizate. Aminoacizii din seria D apar numai ocazional, în special în unele microorganisme.

Proprietăţi fizice

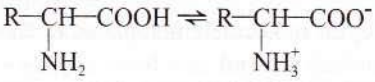
• Între sarcinile de semn contrar ale amfionilor aminoacizilor se stabilesc atracţii electrostatice puternice.

• Aminoacizii sunt substanţe solide cristalizate care se topesc la temperaturi ridicate (peste 250°C) cu descompunere. Aminoacizii sunt solubili în apă şi insolubili în solvenţi organici.

• Mulţi aminoacizi au gust dulce.

Proprietăţi chimice

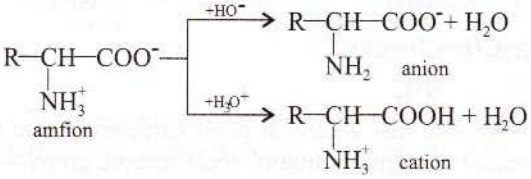
1. Reacţia de ionizare şi caracterul amfoter



• Ionul format prin ionizarea intramoleculară a unui aminoacid conţine ambele tipuri de sarcini electrice şi este numit amfion sau formă dipolară. Echilibrul este deplasat aproape în totalitate spre dreapta.

În structura unui amfion se află o grupă cu caracter bazic ($-COO^-$) şi o grupă cu caracter acid ($-NH_3^+$).

• Aminoacizii pot reacţiona atât ca acizi cât şi ca baze şi au caracter amfoter.



REȚINEȚI

Aminoacizii se află în soluții bazice sub formă de anioni, care conțin numai grupe bazice (—COO^- și —NH_2), iar în soluții acide sub formă de cationi, care conțin numai grupe acide (—COOH și —NH_3^+).

• La tratarea soluției apoase a unui aminoacid cu o cantitate mică dintr-un acid tare sau dintr-o bază tare, soluția aminoacidului nu-și modifică semnificativ pH-ul. Soluțiile care prezintă această proprietate se numesc soluții tampon.

Exemplu: $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COOH \rightleftharpoons CH_3-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^-$

alanină — amfionul alaninei

$$CH_3-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- + HO^- \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^- + H_2O$$

anionul alaninei

sau $$CH_3-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- + NaOH \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COONa + H_2O$$

sare de sodiu

$$CH_3-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COOH + H_2O$$

cationul alaninei

sau $$CH_3-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- + HCl \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{NH_3^+Cl^-}{|}}{CH}-COOH$$

sare de amoniu

• În soluția apoasă a unui aminoacid monoaminomonocarboxilic, există formele ionice: ^+H_3N—CH(R)—COOH (cation), ^+H_3N—CH(R)—COO^- (amfion) și H_2N—CH(R)—COO^- (anion).

$$R-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COOH + H_2O \rightleftharpoons R-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- + H_3O^+ \quad k_{a_1} \approx 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$R-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- + H_2O \rightleftharpoons R-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^- + H_3O^+ \quad k_{a_2} \approx 10^{-9} \text{ mol/L}$$

Forma amfionică apare în concentrație mare, iar moleculele neionizate în concentrație foarte mică.

• Exponenții de aciditate corespunzători grupelor —COOH legate de C_α au valori în jur de 2, iar exponenții de aciditate corespunzători grupelor —NH_3^+ legate de C_α au valori în jur de 9. Prin urmare, grupa —COOH legată de C_α are un caracter acid mai accentuat decât grupa —NH_3^+ și decât grupa —COOH din radical (pk_a = 3,86 - 4,25).

De exemplu, la tratarea cu o soluție bazică a unei soluții de acid aspartic cu pH=1, grupele acide se neutralizează în ordinea descrescătoare a acidității lor.

$$HOOC-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COOH \xrightarrow[-H_2O]{+HO^-} HOOC-CH_2-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- \xrightarrow[-H_2O]{+HO^-} {}^-OOC-CH_2-\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}-COO^- \longrightarrow$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{+HO^-} {}^-OOC-CH_2-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-COO^-$$

Caracterul acid al grupei —NH_3^+ este mai accentuat decât caracterul bazic al grupei —COO^-. În apa pură, grupa —NH_3^+ cedează mai mulți protoni decât acceptă grupa —COO^- și

astfel soluțiile apoase ale aminoacizilor sunt slab acide (pH≈6).

• În anumite condiții, soluțiile apoase ale aminoacizilor conduc curentul electric. În soluții acide cu pH mic, predomină cationul aminoacidului care migrează spre catod la electroliză, iar în soluții bazice cu pH mare predomină anionul aminoacidului care migrează spre anod la electroliză.

Amfionul aminoacidului nu se deplasează spre nici unul dintre electrozi, pentru că sarcinile electrice de semn contrar se compensează reciproc.

Punctul izoelectric (pI) al unui aminoacid reprezintă valoarea pH-ului la care forma amfionică are concentrație maximă și la care formele anionice și cationice au concentrații egale și minime. La punctul izoelectric, conductibilitatea electrică și solubilitatea aminoacidului sunt cele mai mici.

Pentru un acid monoaminomonocarboxilic, de exemplu alanina, pI se calculează astfel:

$$CH_3-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COOH \quad (pk_{a_1}=2,35) \quad (pk_{a_2}=9,69)$$

Pentru un acid monoaminodicarboxilic, de exemplu acid glutamic, pI se calculează astfel:

$$(pk_{a_R}=4,25)\ HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COOH\ (pk_{a_1}=2,19)$$

Pentru un acid diaminomonocarboxilic, de exemplu lisina, pI se calculează astfel:

$$(pk_{a_R}=10,53)\ \underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH_2}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle NH_3^+}{\underset{|}{CH}}-COOH \quad (pk_{a_2}=8,95)$$

$$pI=\frac{pk_{a_2}+pk_{a_R}}{2}=\frac{8,95+10,53}{2}=9,74$$

2. Reacția de condensare și policondensare

$$R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + H_2N-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{-H_2O} R-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

aminoacid — dipeptidă

• În condensările biochimice, se elimină apă între grupa carboxil (—COOH) dintr-o moleculă și grupa amino (—NH_2) din altă moleculă de aminoacid, rezultând peptide (2-10 molecule de aminoacizi), polipeptide (10-50 molecule de aminoacizi), proteine (50-10.000 molecule de aminoacizi).

În acești compuși, resturile de aminoacizi sunt unite prin grupe —CO—NH—, numite legături peptidice.

• Peptidele pot fi:

- **simple**, când sunt formate dintr-un singur aminoacid;
- **mixte**, când sunt formate din aminoacizi diferiți.

Exemple:

$$CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH + CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \xrightarrow{-H_2O} CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$$

alanină — alanină — alanil-alanină (Ala - Ala)

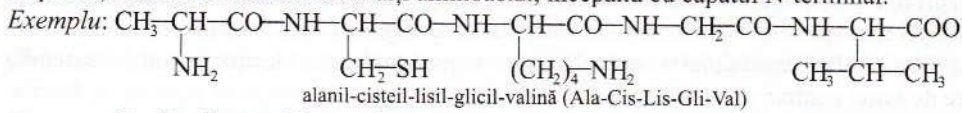
$$CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-COOH + CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-COOH \xrightarrow{-H_2O} \begin{cases} CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH & \text{seril-glicină (Ser - Gli)} \\ CH_2-CO-NH-\underset{\displaystyle CH_2-OH}{\underset{|}{CH}}-COOH & \text{glicil-serină (Gli - Ser)} \end{cases}$$

serină — glicină

• La reprezentarea unei catene polipeptidice, se scrie la stânga catenei aminoacidul cu grupa —NH_2 liberă, numit aminoacid N-terminal, iar la capătul din dreapta al catenei se scrie

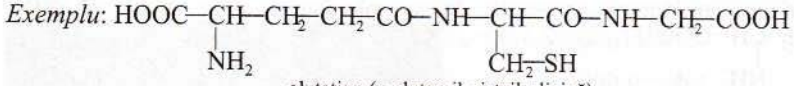
aminoacidul cu grupa —COOH liberă, numit aminoacid C-terminal.

• Denumirea peptidelor se formează din numele acidului C-terminal la care se adaugă, ca prefix, numele radicalilor celorlalți aminoacizi, începând cu capătul N-terminal.

Exemplu: 

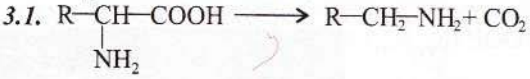
alanil-cisteil-lisil-glicil-valină (Ala-Cis-Lis-Gli-Val)

• Legăturile peptidice se formează prin intermediul grupelor —COOH și —NH_2 legate de atomul de carbon din poziția α. Uneori, în peptidele atipice, pot forma legături peptidice și grupele —COOH și —NH_2 care nu sunt legate de C_α.

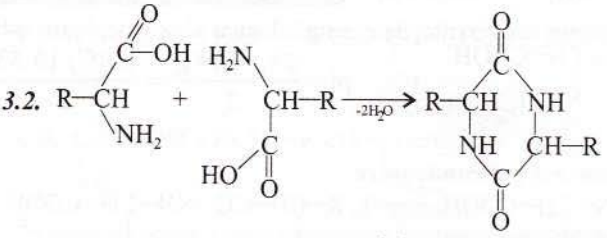
Exemplu: 

glutation (γ-glutamil-cisteil-glicină)

3. Comportarea la încălzire

3.1. 

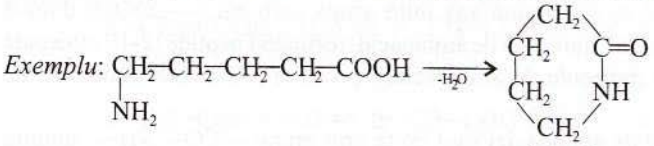
Condiții: distilare uscată în prezență de $Ba(OH)_2$.

3.2. 

Condiții: încălzire în prezența glicolului.

derivat de la 2,5-dicetopiperazină

3.3. γ și δ -aminoacizii conduc prin încălzire la amide ciclice, numite lactame.

Exemplu: 

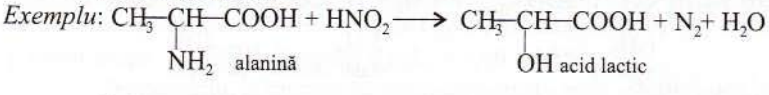
lactamă

4. Reacții specifice grupelor —NH_2

4.1. Alchilare (vezi pag. 168)

4.2. Acilare (vezi pag. 168, 169)

4.3. Dezaminare

Exemplu: 

5. Reacții specifice grupelor —COOH

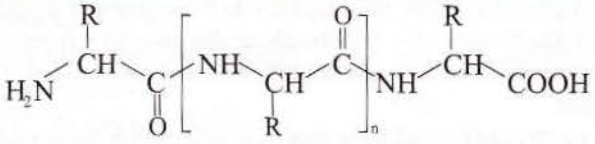
5.1. Esterificare (vezi pag. 208)

5.2. Transformare în cloruri acide (vezi pag. 209)

Proteine

Caracterizare generală

• Proteinele sunt compuși macromoleculari naturali obținuți prin policondensarea α-aminoacizilor, cu structura:

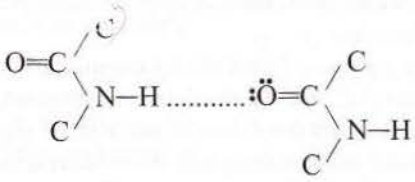


unde n are, cu aproximație, valori cuprinse între 50 - 10.000.

• La formarea proteinelor naturale, participă în mod constant 20 de α-L-aminoacizi.

• **Structura primară** a unei proteine se referă la identitatea aminoacizilor componenți, la numărul lor și la modul în care aceștia se succed în macromolecula proteinei (secvența aminoacizilor).

• **Structura secundară** se referă la orientarea în spațiu a macromoleculelor proteice și la cauzele și consecințele acestei orientări. Aceste aranjamente sunt stabilizate prin legăturile de hidrogen realizate între atomul de hidrogen unit printr-o legătură polară de atomul de azot dintr-o grupă peptidică și o pereche de electroni neparticipanți la legătură de la atomul de oxigen dintr-o altă grupă peptidică.



Unele proteine adoptă un aranjament elicoidal, de spirală cu pasul pe dreapta, numit elice α, stabilizat de legături de hidrogen intramoleculare (figura 15.2.).

Cele două grupe peptidice între care se stabilește fiecare legătură de hidrogen se află pe spire diferite ale elicei. Fiecare grupă peptidică este legată prin legături de hidrogen de alte două grupe peptidice. Structura de elice α a proteinelor reprezintă structura secundară α, care se întâlnește frecvent la proteinele globulare.

Alte proteine adoptă o structură pliată (panglică ondulată) ce permite asocierea mai multor macromolecule proteice prin legături de hidrogen intermoleculare (figura 15.3.). Acest aranjament se numește structură secundară β și este adoptat de proteinele fibroase.

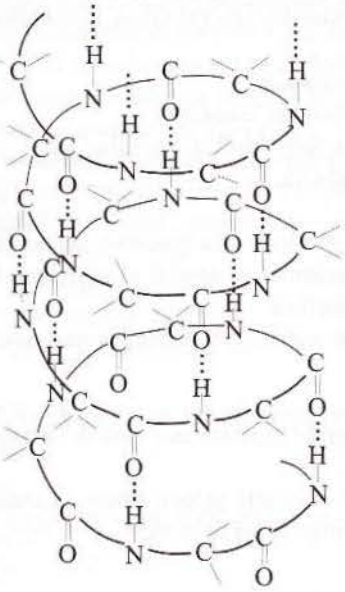


Figura 15.2.

• **Structura terțiară** se referă la dispunerea în spațiu a unei macromolecule proteice cu o anumită structură secundară. Acest aranjament spațial este stabilizat de interacțiunile care se pot realiza între radicalii R legați de atomul de carbon Cα și care pot fi: forțe van der Waals între radicali alchil (din valină etc.), legături ionice între grupele $—NH_3^+$ și

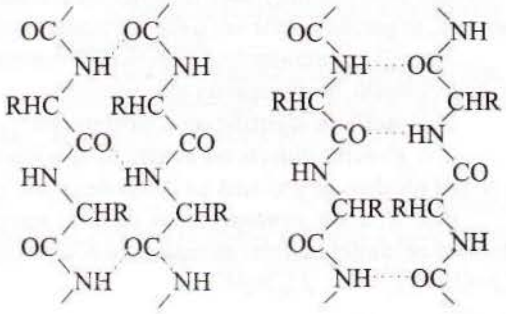


Figura 15.3.

—COO^- (din acid glutamic, lisină etc.), legături de hidrogen între grupele —OH, —COOH, —NH_2, legături covalente (punți —S—S— rezultate din cisteină). Aceste interacțiuni fixează macromoleculele proteice în anumite forme complicate care sunt esențiale pentru rolul biologic specific fiecărei proteine.

• **Structura cuaternară** se referă la asocierea mai multor macromolecule proteice, care au o structură primară, secundară și terțiară bine determinată, într-o entitate cu un anumit rol biologic.

Clasificare

• **După compoziția chimică:**

- **proteine simple**, care formează prin hidroliză totală numai aminoacizi;
- **proteine conjugate** sau proteide, care dau prin hidroliză totală aminoacizi și compuși cu structură neproteică.

Proteidele sunt formate dintr-o macromoleculă proteică legată de o grupă prostetică (ex.: fosfoproteide, lipoproteide, glicoproteide, metaloproteide, nucleoproteide).

• **După mărime și formă:**

- **proteine globulare**, care au o formă sferică compactă, sunt ușor solubile în apă și sunt în general proteine intracelulare (ex.: hemoglobină, imunoglobulină, citrocrom);
- **proteine fibroase**, care sunt insolubile în apă, sunt de regulă proteine extracelulare cu roluri de susținere și apărare (ex.: colagen, keratină, miozină, elastină).

Proprietăți

1. Reacția de hidroliză

$$H_2N—CH(R)—CO—(NH—CH(R)—CO)_n—NH—CH(R)—COOH + (n+1)H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow (n+2)R—CH(NH_2)—COOH$$

Proteinele hidrolizează la cald sub influența acizilor, a bazelor sau a enzimelor. Prin hidroliză parțială se obțin amestecuri de peptide, iar prin hidroliză totală se obțin amestecuri de α-aminoacizi. Proteinele sunt hidrolizate enzimatic în procesul de digestie al alimentelor.

De exemplu, prin hidroliză parțială a hexapeptidei: Ala-Gli-Ser-Val-Glu-Cis se obține un amestec de peptide și aminoacizi care poate conține:

- pentapentidele: Ala-Gli-Ser-Val-Glu, Gli-Ser-Val-Glu-Cis;
- tetrapeptidele: Ala-Gli-Ser-Val, Gli-Ser-Val-Glu, Ser-Val-Glu-Cis;
- tripeptidele: Ala-Gli-Ser, Val-Glu-Cis, Gli-Ser-Val, Ser-Val-Glu, Val-Glu-Cis;
- dipeptidele: Ala-Gli, Ser-Val, Glu-Cis, Gli-Ser, Val-Glu.

2. Denaturarea

În procesul de denaturare a unei proteine, nu are loc hidroliza grupelor peptidice, ci sunt afectate interacțiunile necovalente care stabilizează aranjamentul spațial al proteinei. Prin denaturare, se pierde parțial sau total activitatea biologică specifică.

Agenții mai importanți care provoacă denaturarea sunt: radiații UV, X, temperaturi ridicate, acizi, baze, alcooli, acizi organici etc.

3. Reacții de identificare a proteinelor

3.1. Reacția biuretului constă în apariția unei colorații albastre sau violete la tratarea unei soluții alcaline de proteină cu sulfat de cupru. (vezi pag. 305)

3.2. Reacția xantoproteică duce la apariția unei colorații galben-brune la tratarea proteinelor ce conțin radicali aromatici cu acid azotic concentrat. (vezi pag. 305)

PROBLEME

15.1. Să se determine formulele moleculare ale următorilor compuşi organici:

a) aminoacidul monocarboxilic cu următoarea compoziţie procentuală de masă: 49,31%C, 9,59%H, 21,91%O, 19,17%N;

b) aminoacidul monoaminomonocarboxilic cu NE=5 care conţine 65,45%C;

c) dipeptida simplă care are molecula formată din 17 atomi;

d) aminoacidul monoaminodicarboxilic care are raportul de masă C:O = 0,75;

e) tripeptida mixtă cu compoziţa procentuală de masă: 48,98%C, 7,75%H, 26,12%O, 17,14%N care provine de la aminoacizi alifatici monoaminomonocarboxilici.

15.2. Pentapeptida A cu structura din schema 15.1 intervine la nivelul creierului în procesul de alinare a durerii.

a) Să se identifice aminoacizii care intră în compoziţia peptidei A.

b) Să se calculeze conţinutul în oxigen, procente de masă, al aminoacidului N-terminal.

c) Să se scrie formula plană a amfionului aminoacidului C-terminal.

d) Să se identifice dipeptidele care se pot forma prin hidroliza parţială a peptidei A.

e) Să se calculeze masa de sodiu cu care teoretic poate reacţiona o probă de aminoacid N-terminal cu masa de 7,14 g.

f) Să se scrie ecuaţiile reacţiilor de mai jos, unde B este dipeptida simplă ce se poate obţine la hidroliza parţială a peptidei A.

$B + HCl \xrightarrow{\text{(la rece)}}$

$B + NaOH \rightarrow$

$B + CH_3—I \rightarrow$

$B + CH_3—CO—Cl \rightarrow$

15.3. Se consideră următoarea schemă de reacţii:

$$CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH=O \xrightarrow{+HCN} A \xrightarrow[-H_2O]{+NH_3(t^\circ C)} B \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} C$$

$C \rightleftharpoons D$

$D + KOH \rightarrow E + H_2O$

$D + HCl \rightarrow F$

$C + PCl_5 \rightarrow G + POCl_3 + HCl$

$C + CH_3Cl \rightarrow H + HCl$

$C + CH_3COCl \rightarrow I + HCl$

$2C \rightarrow M + H_2O$

$M + H_2O \xrightarrow{(H^+)} 2C$

$M + CH_3Cl \rightarrow N + HCl$

$M + KOH \rightarrow O + H_2O$

$M + C_6H_5COCl \rightarrow P + HCl$

a) Să se identifice substanţele din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Să se determine conţinutul în azot, procente de masă, al compuşilor organici C şi M.

15.4. Se consideră sinteza: $A \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(h\nu)} B \xrightarrow[-HCl]{+NH_3} C$ unde C este un aminoacid monoaminomonocarboxilic ce conţine 18,666% N, procente de masă.

a) Să se identifice compuşii A, B, C.

b) Să se determine structura peptidei simple D obţinute din aminoacidul C şi care conţine 22,222% N, procente de masă.

c) Să se determine compoziţia procentuală de masă a unei peptide cu masa molară 203g/mol care formează prin hidroliză aminoacidul C şi α-alanină.

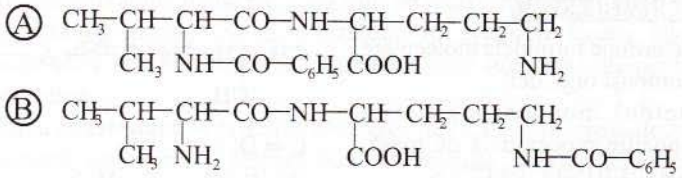
d) Să se indice structura peptidelor despre care se cunosc următoarele informaţii:

- formează prin hidroliză totală aminoacidul C şi α-alanină;
- au în moleculă trei grupe peptidice;
- au formula procentuală: 45,833% C; 6,944% H; 19,444% N; 27,777% O.

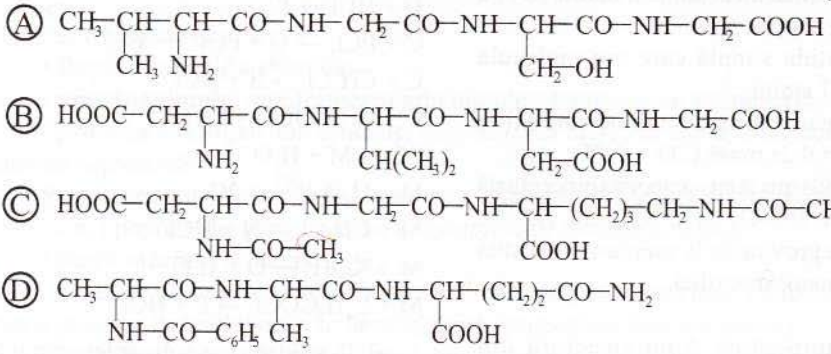
Schema 15.1.

Ⓐ $CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-CO-NH-CH_2-CO-NH-\underset{CH_2-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-\underset{CH_2-\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOH$

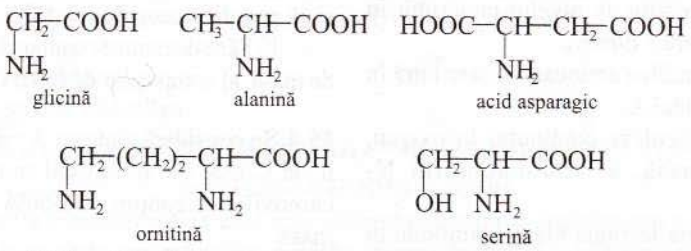
Schema 15.2.



Schema 15.3.



Schema 15.4.



glicină alanină acid asparagic

ornitină serină

15.5. Se dau dipeptidele acilate izomere A și B cu structurile din schema 15.2. Să se identifice compușii organici rezultați din următoarele reacții chimice teoretic posibile:

$A + C_6H_5COCl \rightarrow a + HCl$

$A + NaOH \rightarrow b + H_2O$

$B + PCl_5 \rightarrow c + POCl_3 + HCl$

$B + HNO_2 \rightarrow d + H_2O + N_2$

$A + 2CH_3I \rightarrow e + 2HI$

$A + HCl \rightarrow f$

$B + 2H_2O \xrightarrow{(HCl,t^\circ)} g + h + i$

$A \xrightarrow{t^\circ} j + H_2O$

$B \xrightarrow{t^\circ} K + H_2O$

15.6. Prin hidroliza totală a 0,1 moli de peptidă acilată rezultă: 12,2g de acid benzoic, 11,7g de acid monoaminomonocarboxilic saturat A cu 11,96% N și 15g din alt acid monoaminomonocarboxilic saturat B cu 42,66% O. Știind că A este aminoacidul N-terminal, să se determine structura peptidei și să se calculeze conținutul în azot (procente de masă) al peptidei neacilate.

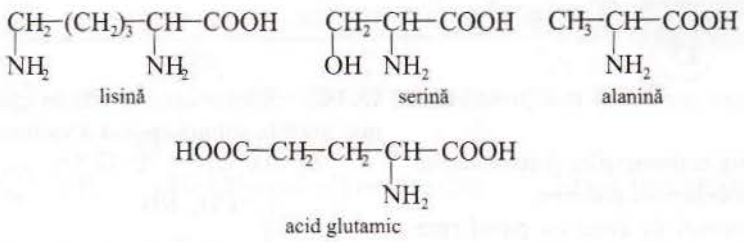
15.7. Să se identifice produșii care se obțin prin hidroliza totală a peptidelor din schema 15.3.

15.8. Se consideră aminoacizii din schema 15.4. Să se determine structura următoarelor peptide, știind că în compoziția lor nu intră decât aminoacizii enumerați mai sus și că teoretic aceste peptide pot da reacțiile indicate. Se consideră că participă la condensări numai grupele —COOH și $—NH_2$ din poziția α.

a) Un mol de dipeptidă A reacționează cu 2 moli de HCl la rece, cu 1 mol de PCl_5, iar aminoacidul C-terminal conține 15,73% N.

b) Un mol de dipeptidă B reacționează cu 3 moli de PCl_5, 2 moli de NaOH, 1 mol de HCl la rece, iar aminoacidul N-terminal reacționează cu 1 mol de NaOH.

Schema 15.5.



c) Un mol de dipeptidă C reacționează cu 2 moli de CH_3COCl, 1 mol de NaOH, 2 moli de Na, iar aminoacidul N-terminal formează prin încălzire un compus ciclic nesubstituit.

d) Tripeptida D acilată formează prin hidroliză totală acid acetic și doi aminoacizi L și M în raport molar acid acetic:L:M = 1:2:1, iar prin hidroliză parțială formează un compus cu masa moleculară 117 și un alt compus cu masa moleculară 146 care la încălzire formează un compus ciclic derivat al 2,5-dicetopiperazinei. Aminoacidul C-terminal este aminoacidul cu un număr mai mic de atomi de carbon în moleculă.

e) Peptida E cu masa moleculară 231 formează prin hidroliză totală un amestec echimolecular de acid acetic și doi aminoacizi N și O, iar prin hidroliză parțială formează un compus cu masa moleculară 174 care prin încălzire conduce la o lactamă cu ciclu de 6 atomi. Un mol de peptidă E reacționează cu 1mol de NaOH și 1 mol de anhidridă acetică.

f) Pentapeptida F conduce prin hidroliză parțială la următoarele dipeptide: Ala-Gli, Gli-Ser, Gli-Asp, Ser-Gli, iar alanina este aminoacidul N-terminal.

15.9. Se dau aminoacizii din schema 15.5. Folosind numai acești aminoacizi să se scrie formulele plane ale unor peptide care să îndeplinească condițiile indicate.

a) Tripeptida A care să reacționeze cu 2moli de HNO_2 și 1 mol de NaOH.

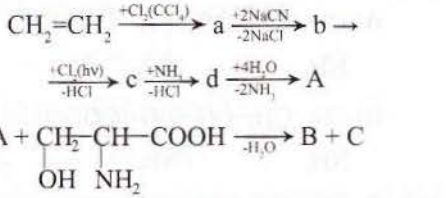
b) Dipeptida B care să reacționeze cu 2 moli de Na, 1 mol de NaOH și 2 moli de HNO_2.

c) Tripeptida C formată din trei aminoacizi diferiți care să reacționeze cu 3 moli de PCl_5 și 1 mol de HCl la rece.

d) Dipeptida D care să prezinte conținutul în azot cel mai mare.

Teste tip A

15.10. Se consideră schema de reacții:



Referitor la substanțele din schemă sunt corecte afirmațiile:

A) A este un acid monoaminodicarboxilic saturat cu NE=2;

B) 1 mol de B sau 1 mol de C reacționează cu același număr de moli de KOH ca și 1 mol de A;

C) A este un compus organic cu funcțiuni simple și cu caracter bazic;

D) 1 mol de B sau 1 mol de C reacționează teoretic cu aceeași cantitate de sodiu ca și 1 mol de A;

E) B poate fi dipeptida Asp-Ser;

F) în mediu acid, la pH=2, A se află sub forma $HOOC-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COOH$;

G) soluția apoasă a lui A are un caracter slab bazic;

H) B și C au în molecula lor același număr de atomi de carbon asimetrici ca și A.

B Teste tip

15.11. Structura secundară α a proteinelor constă în:

A) identitatea aminoacizilor și succesiunea lor în macromolecula unei proteine;

B) aranjamentul de elice cu pasul spre dreapta, stabilizat prin legături de hidrogen intramoleculare;

C) structura amfionică a peptidelor;

D) atracțiile electrostatice dintre sarcinile de semn contrar aflate în macromolecula proteinei.

15.12. Denaturarea unei proteine constă în:

A) scindarea legăturilor peptidice;

B) afectarea în mare măsură a interacțiunilor care stabilizează structurile terțiare și cuaternare;

C) păstrarea activității biologice specifice;

D) apariția coloratiei violete la tratarea unei proteine cu $CuSO_4$.

15.13. Numărul de dipeptide ce pot rezulta din glicină și α-alanină este:

A) 2; B) 4; C) 1; D) 0.

15.14. Dintre peptidele din schema 15.6., este lipsită de activitate optică peptida:

A) X; B) Y; C) Z; D) V.

15.15. Formulei moleculare $C_5H_{10}N_2O_3$ îi corespunde un număr de dipeptide izomeri sterici egal cu:

A) 1; B) 3; C) 2; D) 4.

15.16. Formulei moleculare $C_6H_{12}N_2O_3$ îi corespunde un număr de dipeptide izomeri sterici egal cu:

A) 4; B) 3; C) 2; D) 1.

15.17. Numărul de tripeptide mixte obținute din valină și serină este:

A) 2; B) 4; C) 6; D) 8.

15.18. Specia care se află în cantitatea cea mai mică în soluția apoasă a valinei este:

A) $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COO^-$;

B) $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-COOH$;

C) $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COOH$;

D) $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-COO^-$.

15.19. Într-o soluție apoasă cu pH=13, acidul glutamic se află sub forma:

A) $HOOC-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$;

B) $HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COOH$;

C) $^-OOC-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COO^-$;

D) $^-OOC-CH_2-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COO^-$.

15.20. Într-o soluție acidă cu pH=1, ornitina se află sub forma:

A) $\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH_2}-CH_2-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COOH$;

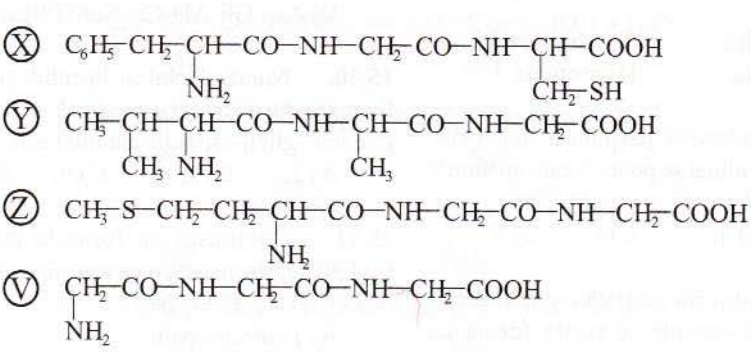
B) $\underset{NH_2}{CH_2}-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$;

C) $\underset{NH_2}{CH_2}-CH_2-CH_2-\underset{\overset{+}{N}H_3}{CH}-COO^-$;

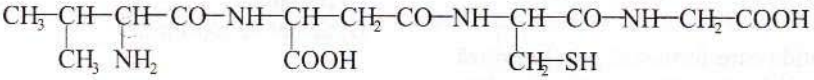
D) $\underset{NH_2}{CH_2}-CH_2-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COO^-$.

15.21. Compusul organic obținut prin tratarea valinei cu PCl_5 este:

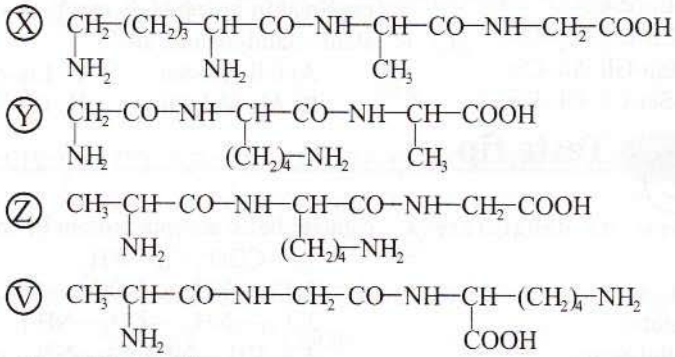
Schema 15.6.

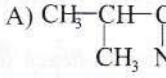


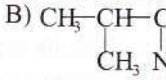
Schema 15.7.

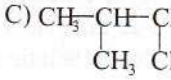


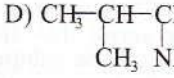
Schema 15.8.



A)  ;

B)  ;

C)  ;

D)  .

15.22. Se consideră reactanții: Na (1), NaOH (2), PCl_5 (3), CH_3OH (4), CH_3COCl (5), CH_3I (6), HNO_2 (7).

Grupa cu caracterul acid cel mai accentuat din serină poate reacționa cu:

A) 1, 2, 3, 4; B) 6, 7;
C) 1, 3, 5, 6; D) 2, 5, 6, 7.

15.23. Se consideră reactanții: HCl (1), KOH (2), CH_3CH_2I (3), C_6H_5COCl (4), Na (5). Grupele cu caracter bazic din ornitină pot reacționa cu:

A) 2, 5; B) 1, 3, 4;
C) 1, 3, 5; D) numai 4.

15.24. Din hidroliza tetrapeptidei cu formula plană din schema 15.7. nu poate rezulta dipeptida:

A) Val-Asp; B) Cis-Gli;
C) Val-Cis; D) Asp-Cis.

15.25. Dintre tripeptidele din schema 15.8. poate forma prin hidroliză parțială lisil-glicina peptida:

A) X; B) Y; C) Z; D) V.

15.26. O peptidă simplă provenită de la serină conține 40,1433% O, procente de masă.

Peptida este:

A) dipeptidă; C) tetrapeptidă;
B) tripeptidă; D) proteină.

15.27. Prin hidroliza parțială a lisil-valil-glutamil-alanil-valinei se poate forma un număr de dipeptide egal cu:

A) 2; B) 3; C) 4; D) 5.

15.28. Prin hidroliza parțială a glicil-alanil-seril-glicil-alanil-serinei se poate forma un număr de dipeptide egal cu:

A) 2; B) 3; C) 4; D) 6.

15.29. Peptida care formează prin hidroliză parțială dipeptidele: Asp-Gli, Ala-Cis, Ser-Gli, Gli-Ala, Cis-Ser, Gli-Lis este:

A) Ala-Cis-Ser-Gli-Lis-Asp-Gli;
B) Ser-Gli-Lis-Asp-Gli-Ala-Cis;
C) Gli-Ala-Asp-Ser-Cis-Gli-Lis;
D) Asp-Gli-Ala-Cis-Ser-Gli-Lis.

15.30. Numărul total de dipeptide și tripeptide formate la hidroliza parțială a seril-valil-glutamil-glicil-aspargil-alaninei este:

A) 2; B) 4; C) 9; D) 10.

15.31. Compusul cu formula moleculară $C_3H_7NO_2$ optic inactic care reacționează cu HCl, NaOH, PCl_5, HNO_2 este:

A) 1-nitropropan;
B) α-alanina;
C) β-alanina;
D) azotat de n-propil.

15.32. Același conținut în C, H, O și N, exprimat în procente de masă, ca și tripeptida: alanil-alanil-alanină are:

A) Gli-Ala-Ser; C) Lis-Ala;
B) Ala-Val-Gli; D) Gli-Val-Gli.

C Teste tip

15.33. Sunt procese de denaturare a proteinelor:

1. fierberea oului;
2. închegarea laptelui;
3. brânzirea laptelui acru;
4. separarea untului din lapte.

15.34. Referitor la α-aminoacidul monoaminomonocarboxilic cu NE=5 care conține 8,4848% N, procente de masă, sunt corecte afirmațiile:

1. este acidul 2-amino-3-fenilpropanoic;
2. este fenilalanină;
3. formează o dipeptidă simplă ce conține 15,3846% O, procente de masă;
4. un mol de acid reacționează cu 1 mol de NaOH, 1 mol de HCl, 1 mol de PCl_5.

15.35. La neutralizarea cu o soluție de HCl a unei soluții de lisină cu pH=13 în care se află anionul: $\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-(CH_2)_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-$

caracterizat prin: $pk_{a_1(-COOH)} = 2{,}18$, $pk_{a_2(C_\alpha-NH_3^+)} = 8{,}95$ și $pk_{a_R(-CH_2-NH_3^+)} = 10{,}53$, grupele cu caracter bazic acceptă protoni în ordinea:

1. $-COO^-$, $C_\alpha-NH_2$;
2. $C_\alpha-NH_2$, $-COO^-$, $-CH_2-NH_2$;
3. $C_\alpha-NH_2$, $-CH_2-NH_2$;
4. $-CH_2-NH_2$, $C_\alpha-NH_2$, $-COOH$.

15.36. Când α-alanina funcționează drept tampon de pH, au loc reacțiile (vezi schema 15.9.).

15.37. Se consideră o soluție apoasă cu volumul de 50 mL în care s-au dizolvat 4,45g de α-alanină. Referitor la această soluție sunt corecte afirmațiile:

1. are c_M=1 mol/L;
2. dacă se adaugă 10 mL de soluție de NaOH 4M, pH-ul soluției nu se modifică semnificativ;
3. dacă se adaugă 10 mL de soluție de HCl 2M, pH-ul soluției nu se modifică semnificativ;
4. specia chimică predominantă din soluție este $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COO^-$.

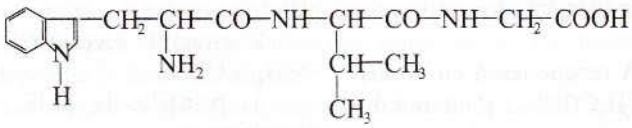
1. $CH_3-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{CH}-COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{CH}-COOH + H_2O$ *Schema 15.9.*

2. $CH_3-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{CH}-COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{CH}-COO^- + H_3O^+$

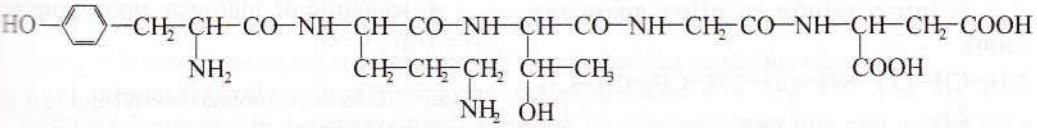
3. $CH_3-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{CH}-COO^- + HO^- \rightleftharpoons CH_3-\underset{\overset{|}{NH_2}}{CH}-COO^- + H_2O$

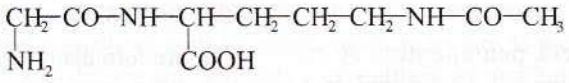
4. $CH_3-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{CH}-COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3-\underset{\overset{|}{NH_2}}{CH}-COO^- + H_3O^+$

$$HOOC-CH_2-CH_2-\underset{\overset{|}{NH_2}}{CH}-CO-NH-\underset{\overset{|}{COOH}}{CH}-CH_2-CH_2-COOH$$ *Schema 15.10.*


Schema 15.11.

Schema 15.12.




Schema 15.13.

15.38. Se consideră o soluție apoasă cu volumul de 50 mL în care s-au dizolvat 4,45g de α-alanină. Referitor la această soluție sunt corecte afirmațiile:

1. forma alaninei predominantă în soluție este $CH_3-\underset{\overset{|}{NH_2}}{CH}-COOH$;

2. dacă se adaugă 100 mL de soluție de NaOH 4M, forma alaninei predominantă în soluție este $CH_3—CH(NH_2)—COO^-$;

3. soluția nu poate fi folosită ca soluție tampon;

4. dacă se adaugă 100 mL de soluție de HCl 2M, forma alaninei predominantă în soluție este $CH_3-\underset{\overset{|}{\overset{+}{N}H_3}}{CH}-COOH$.

15.39. Se consideră dipeptida A cu formula plană din schema 15.10. Referitor la această dipeptidă sunt corecte afirmațiile:

1. formează prin hidroliză un singur aminoacid;

2. prin dizolvare în apă se obține o soluție slab acidă;

3. 1 mol de A reacționează cu 3 moli de KOH;

4. 1 mol de A reacționează cu 1 mol de HCl și 1 mol de C_6H_5COCl.

15.40. Se consideră tripeptida A cu formula plană din schema 15.11. Referitor la această tripeptidă sunt corecte afirmațiile:

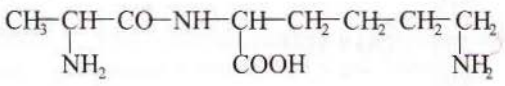
1. formează prin hidroliză totală 3 aminoacizi diferiți;

2. formează prin hidroliză parțială două dipeptide;

3. 1 mol de A reacționează cu 2 moli de HCl, la rece;

4. conține 7 atomi de carbon terțiari și 7 atomi de carbon primari.

15.41. Se consideră dipeptida A cu formula plană:



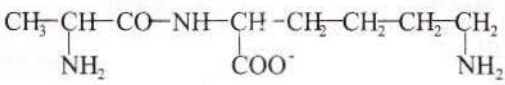
Referitor la această dipeptidă nu sunt corecte afirmațiile:

1. la dizolvarea în apă formează o soluție slab bazică;

2. formează prin hidroliză doi aminoacizi diferiți;

3. un mol de A reacționează cu același număr de moli de C_6H_5COCl ca și un mol din unul dintre aminoacizii componenți;

4. într-o soluție cu pH=1 apare sub forma:



15.42. Se consideră pentapeptida A cu formula plană din schema 15.12. Un mol de A poate reacționa teoretic cu:

1. 3 moli de NaOH;
2. 4 moli de Na;
3. 4 moli de CH_3Cl în mediu bazic;
4. 4 moli de CH_3COCl în mediu bazic.

15.43. Se consideră peptida A cu formula plană din schema 15.13. Referitor la această peptidă sunt corecte afirmațiile:

1. formează prin hidroliză totală doi aminoacizi diferiți;

2. la dizolvarea în apă formează o soluție cu pH apropiat de 7;

3. un mol de A consumă la hidroliză totală doi moli de apă;

4. este o tripeptidă.

15.44. O polipeptidă A cu masa moleculară 806 formează după hidroliză totală un amestec de aminoacizi cu următoarea compoziție (în procente molare) : 30% glicină; 30% α-alanină, 20% serină și 20% acid asparagic.

Referitor la polipeptida A sunt corecte afirmațiile:

1. este o decapeptidă;

2. este o proteină;

3. 1 mol de A consumă la hidroliză 9 moli de H_2O;

4. are în moleculă 10 atomi de carbon asimetrici.

15.45. Forma elicoidală a macromoleculei unei proteine este stabilizată de:

1. forțele van der Waals între grupele alchil;

2. atracțiile electrostatice între grupele $-N^+H_3$ și COO^-;

3. punțile de sulf realizate între tioaminoacizi;

4. legăturile de hidrogen dintre grupele >N—H și >C=O.

15.46. Referitor la prolină (vezi tabelul 15.1.), caracterizată prin: pk_{a_1}(—COOH) = 1,99 și pk_{a_2} ($>NH_2^+$) = 10,6, sunt corecte afirmațiile:

1. are formula moleculară $C_5H_9NO_2$;
2. are o grupă amino secundară;
3. are pI = 6,1;
4. este un aminoacid esențial.

15.47. Afirmațiile false referitoare la proteine sunt:

1. prin încălzire și prin tratare cu acizi concentrați proteinele sunt denaturate;

2. prin tratarea unei soluții bazice de proteină cu sulfat de cupru apare o colorație galben - brună;

3. proteinele hidrolizează prin încălzire cu soluții apoase acide sau bazice sau sub influența enzimelor;

4. moleculele proteinelor sunt asociate numai prin legături de hidrogen.

16 Zaharide

Generalități

• Folosind energia furnizată de lumina solară prin intermediul clorofilei, plantele sintetizează zaharidele din dioxid de carbon și apă. Procesul este numit fotosinteză, este complex și poate fi redat simplu prin ecuația:

$$nCO_2 + nH_2O + \text{energie} \rightarrow \underset{\text{zaharide}}{C_nH_{2n}O_n} + nO_2$$

Zaharidele depozitate în diferite părți ale plantelor (semințe, fructe, tulpini, tuberculi etc.) sunt componente esențiale ale hranei celorlalte viețuitoare și reprezintă principala sursă energetică a organismelor vii. La plante, rezerva glucidică este amidonul, iar la animalele superioare și la om este glicogenul depozitat în ficat și în mușchi.

Aceste substanțe energetice sunt degradate oxidativ la nivelul celulelor printr-un proces complex, controlat enzimatic, eliberând energie.

$$C_nH_{2n}O_n + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O + \text{energie}$$

• În funcție de capacitatea lor de a hidroliza, zaharidele se clasifică în:

- **monozaharide**, zaharidele simple ce nu hidrolizează;
- **oligozaharide**, constituite din 2-10 resturi de monozaharide unite prin punți eterice (C—O—C) și care eliberează prin hidroliză monozaharidele constituente;
- **polizaharide**, constituite dintr-un număr mare de resturi de monozaharide unite prin punți eterice în lanțuri lungi, liniare sau ramificate și care eliberează prin hidroliză monozaharidele constituente.

• Zaharidele se descompun la încălzire în carbon și apă.

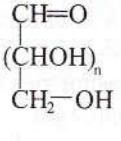
$$C_nH_{2n}O_n \rightarrow nC + nH_2O$$

Inițial, acești compuși au fost considerați hidrați ai carbonului $C_n(H_2O)_n$ și denumiți ca atare: hidrați de carbon sau carbohidrați. Deși structura lor este alta, această denumire se mai utilizează.

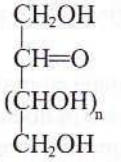
Monozaharide

Caracterizare generală

• Monozaharidele sunt polihidroxialdehide, numite aldoze, sau polihidroxicetone, numite cetoze, cu formulele generale:



aldoză



cetoză

REȚINEȚI

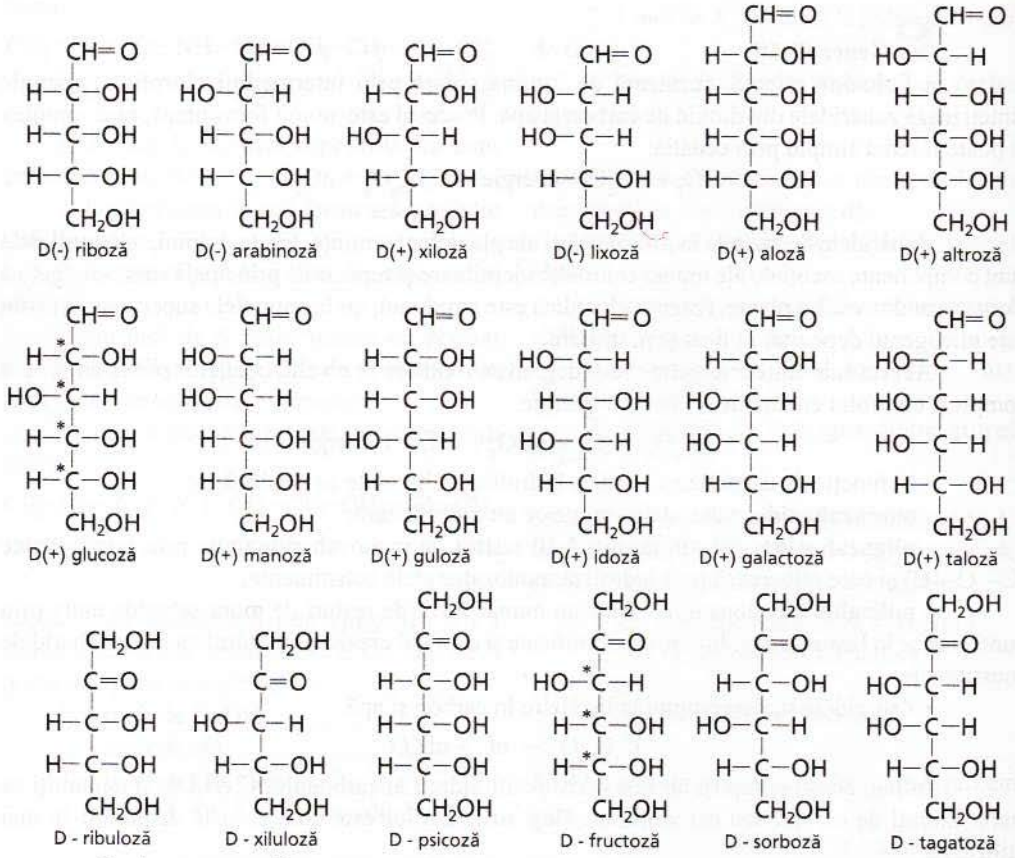
Molecula unei monozaharide este formată dintr-o grupă carbonil de tip aldehidă sau cetonă, una sau două grupe alcool primar și una sau mai multe grupe alcool secundar.

• În caracterizarea unei monozaharide se precizează: tipul grupei carbonil, numărul atomilor de carbon și apare sufixul caracteristic -ză.

Exemplu: D-glucoza este o aldohexoză, iar D-riboza este o cetopentoză.

În tabelul 16.1. sunt indicate formulele de proiecție și denumirile unor monozaharide.

Tabelul 16.1.



Unele pentoze și hexoze apar în natură, libere sau în combinații, în cantități mari și de aceea sunt cele mai importante.

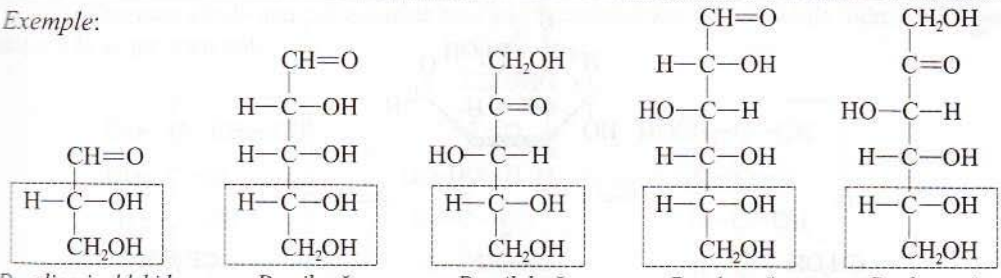
Izomerie

• Monozaharidele au în molecula lor unul sau mai mulți atomi de carbon asimetrici și sunt optic active. Numărul stereoizomerilor se calculează după relația 2^n, unde n este numărul atomilor de carbon chirali. Astfel, sunt 2^4=16 aldohexoze și 2^3=8 cetohexoze. (vezi glucoza și fructoza din tabelul 16.1.)

• În funcție de configurația atomului de carbon asimetric cel mai depărtat de grupa carbonil, monozaharidele au fost încadrate în două serii notate cu D și L.

În seria D au fost cuprinse monozaharidele care au la acest atom de carbon chiral o configurație identică cu a D-gliceralaldehidei.

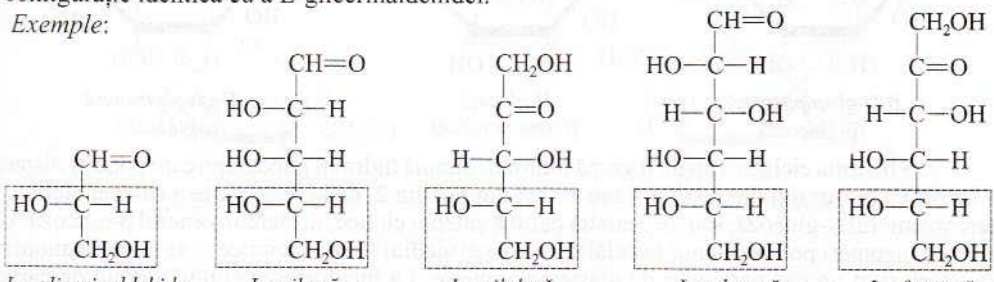
Exemple:



D - gliceralaldehida *D - riboză* *D - xiluloză* *D - glucoză* *D - fructoză*

În seria L au fost cuprinse monozaharidele care au la atomul de carbon mai sus menționat o configurație identică cu a L-gliceralaldehidei.

Exemple:



L - gliceralaldehida *L - riboză* *L - xiluloză* *L - glucoză* *L - fructoză*

Fiecare termen din seria L este enantiomerul corespunzător al unui termen din seria D. Notațiile L sau D nu au nicio legătură cu cuvintele dextrogir și levogir, care indică sensul de rotație al planului luminii polarizate. De exemplu, D-fructoza este levogiră, iar D-glucoza este dextrogiră. Marea majoritate a monozaharidelor naturale fac parte din seria D.

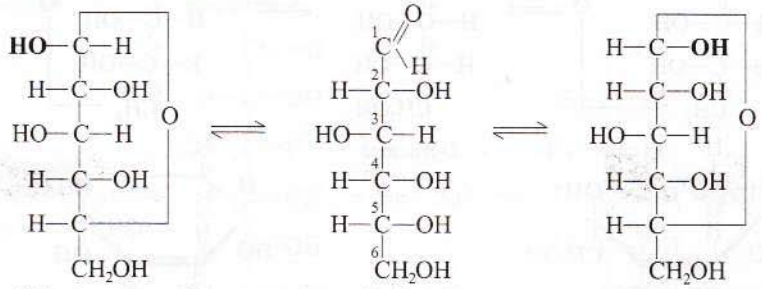
• Două monozaharide izomere care diferă între ele doar prin configurația unui singur atom de carbon asimetric se numesc epimeri. De exemplu, D-glucoza și D-monoza sunt epimeri C_2, iar D-glucoza și D-galactoza sunt epimeri C_4. Epimerii sunt un caz particular de diastereoizomerie.

Structură

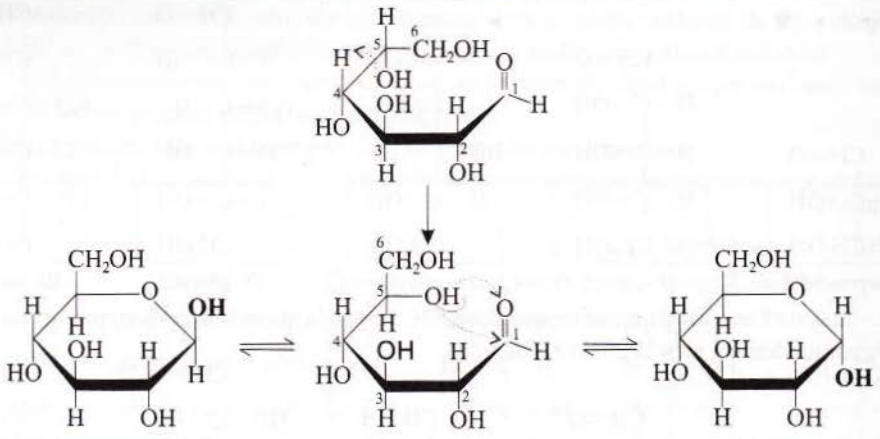
• Toate pentozele și hexozele adoptă o formă ciclică prin adiția unei grupe hidroxil la grupa carbonil. Se formează heterocatene cu 5 sau 6 atomi. Formele ciclice sunt mai stabile decât formele aciclice și sunt în concordanță cu unele proprietăți ale monozaharidelor constatate experimental, cum ar fi reactivitatea mărită a unei grupe hidroxil comparativ cu a celorlalte grupe hidroxil din moleculă și lipsa reactivității monozaharidelor față de unii reactivi specifici aldehidelor și cetonelor.

• Pentru reprezentarea structurilor ciclice ale monozaharidelor se pot utiliza formule Fischer sau formule Haworth.

Exemplu:



β-D-glucopiranoză (β-glucoză) *D-glucoză* *α-D-glucopiranoză (α-glucoză)*



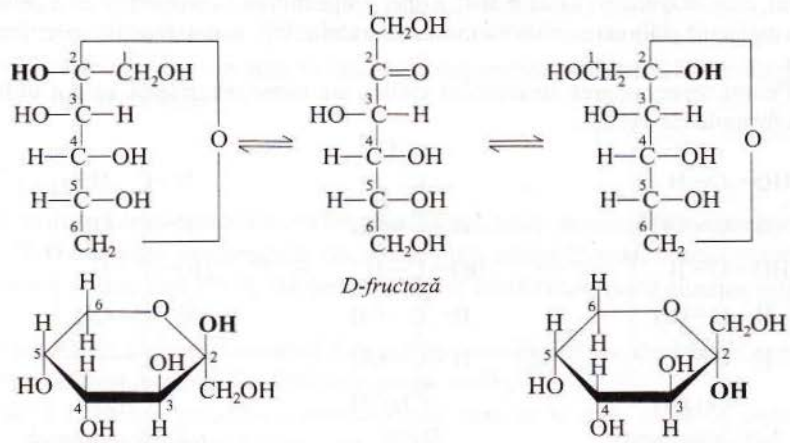
β-*D-glucopiranoză* (β-*glucoză*) — *D-glucoză* (*forma aciclică*) — α-*D-glucopiranoză* (α-*glucoză*)

• În urma ciclizării apare o grupă hidroxil, numită hidroxil glicozidic, care poate fi dispusă, în raport cu hidroxilul din poziția 4 sau cu cel din poziția 2, de aceeași parte a catenei ciclice, în stereoizomerul α-glucoză, sau de cealaltă parte a catenei ciclice, în stereoizomerul β-glucoză. Cei doi stereoizomeri pot trece unul în celălalt prin intermediul formei aciclice și se numesc anomeri. Anomerii sunt un caz particular de diastereoizomerie. La închiderea ciclului, atomul de carbon din grupa carbonil devine asimetric, se numește carbon anomeric și este singurul atom de carbon din moleculă care se leagă de doi atomi de oxigen.

• La scrierea formulelor Haworth, se ține seama ca substituenții atomilor de carbon care se află în formula Fischer pe partea dreaptă a catenei să fie dispuși în formula Haworth în partea de jos a planului catenei ciclice, cu excepția substituenților atomului de carbon din poziția 5 a căror poziție este inversată.

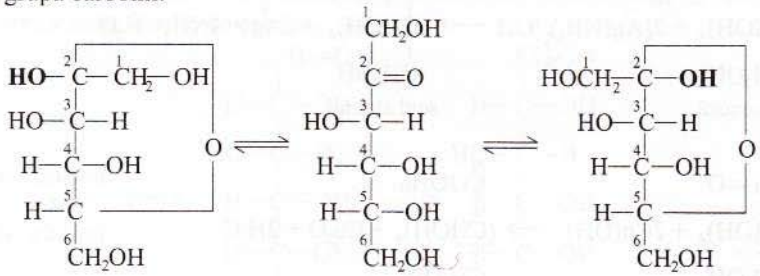
• În soluție apoasă, anomerii α și β se transformă ușor unul în celălalt prin intermediul formei aciclice, cu stabilirea unui echilibru. De exemplu, soluția obținută prin dizolvarea în apă a α-D-glucopiranozei sau a β-D-glucopiranozei are, după stabilirea echilibrului, următoarea compoziție: 36% anomer α și 64% anomer β. Concentrația formei aciclice este extrem de mică (0,02%). Acest fenomen este însoțit de modificarea puterii rotatorii a soluției (de la +112,2 la +52,7 pentru anomerul α și de la +18,7 la +52,7 pentru anomerul β) și se numește mutarotație.

• Fructoza liberă are ciclu piranozic, obținut prin adiția hidroxilului din poziția 6 la grupa carbonil.

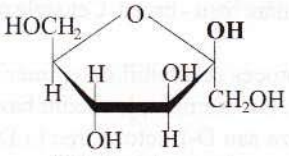


β-*D-fructopiranoză* — *D-fructoză* — α-*D-fructopiranoză*

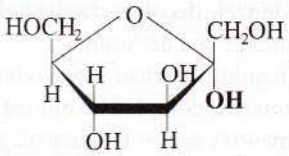
• Fructoza din di- sau polizaharide are ciclu furanozic rezultat prin adiția hidroxilului din poziția 5 la grupa carbonil.



D-fructoză



β-D-fructofuranoză



α-D-fructofuranoză

Proprietăți fizice

• Moleculele monozaharidelor sunt asociate prin legături de hidrogen.

• Monozaharidele sunt substanțele solide, cristalizate, albe, care la încălzire avansată se descompun în carbon și apă.

• Sunt solubile în apă, puțin solubile în alcool și greu solubile în solvenți organici.

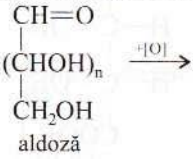
• Au gust dulce, proprietate care se intensifică odată cu creșterea numărului de grupe hidroxil din moleculă. Glucoza are 75% din puterea de îndulcire a fructozei.

Proprietăți chimice

1. Reacția de oxidare a aldozelor

În molecula unei aldoze se află grupe funcționale (—CH=O, —CH_2OH) care pot trece ușor în grupe carboxil (—COOH) sub acțiunea unor agenți oxidanți.

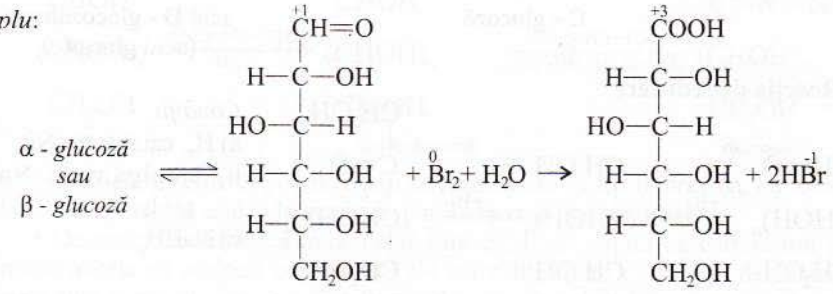
1.1. Reacția de oxidare blândă (vezi pag. 192)



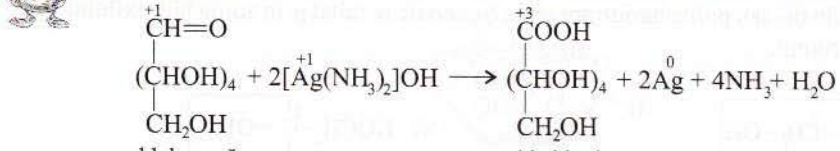
aldoză — acid aldonic

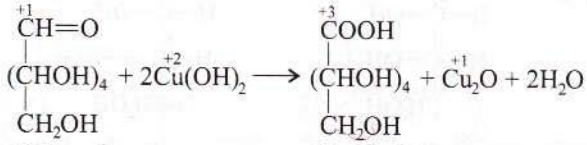
Condiții:
a) apă de brom sau apă de clor;
b) reactiv Tollens, reactiv Fehling.

Exemplu:



α - *glucoză* / *sau* / β - *glucoză* — D - glucoză — acid D - gluconic

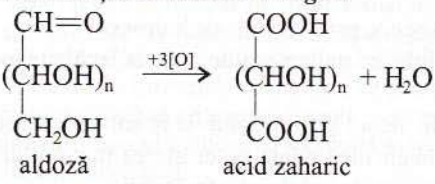




• Aldozele decolorează apa de brom, inițial de culoare roșu - brună. Cetozele nu se oxidează și nu decolorează apa de brom.

• În soluții bazice, monozaharidele suferă un proces reversibil de epimerizare din care rezultă un amestec complex de aldoze și cetoze izomere. De exemplu, în mediu bazic D-glucoza trece în D-manoză sau în D-fructoză și inveres D-manoza sau D-fructoza trec în D-glucoză. De aceea, reactivii Tollens și Fehling, care sunt soluții bazice, nu pot fi folosiți pentru a diferenția aldozele de cetoze, deși ei oxidează numai aldehidele nu și cetonele.

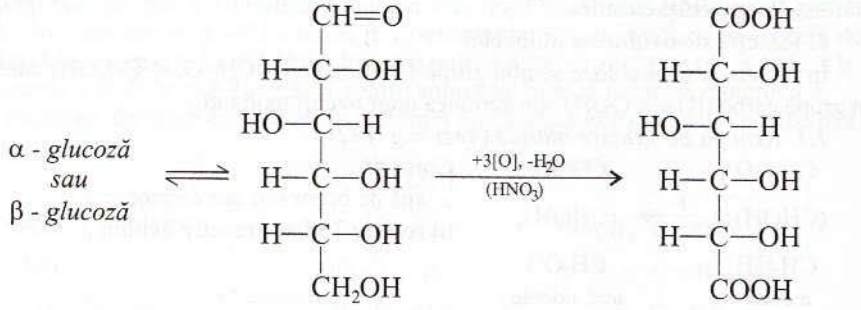
1.2. Reacția de oxidare energică



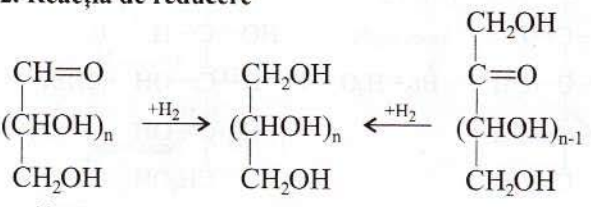
Condiții:
• HNO_3, soluție concentrată.

Prin tratarea aldozelor cu HNO_3, sunt oxidate grupele aldehidă (—CH=O) și alcool primar ($—CH_2—OH$) și se obțin acizi polihidroxicarboxilici, numiți acizi zaharici sau acizi aldarici.

Exemplu:



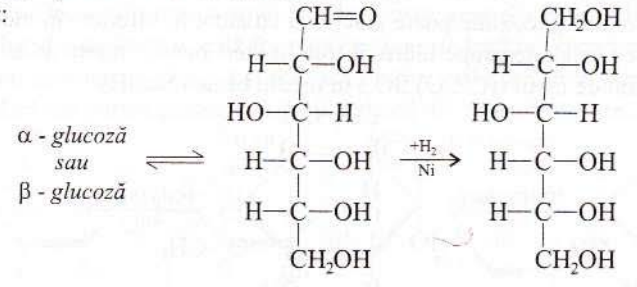
2. Reacția de reducere

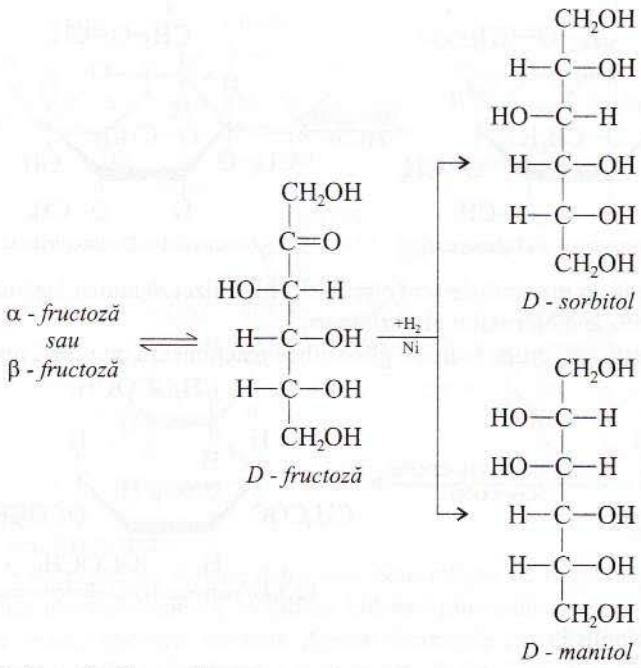


Condiții:
a) H_2, catalizator Ni;
b) amalgam de Na și acid;
c) $NaBH_4$.

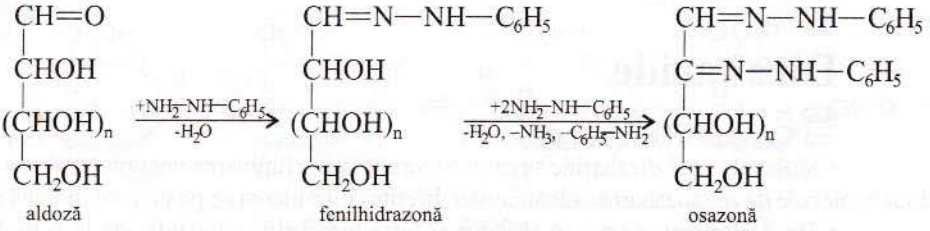
• O aldoză formează prin reducere un singur alditol. Prin reducerea unei cetoze, atomul de carbon din grupa carbonil devine asimetric şi se obţin doi alditoli izomeri care diferă între ei prin configuraţia acestui atom de carbon.

Exemplu:





3. Reacţia de condensare



• Aldozele şi cetozele pot da reacţii de condensare cu fenilhidrazina. La rece se formează fenilhidrazonele care, la cald şi în exces de fenilhidrazină, trec în osazone.

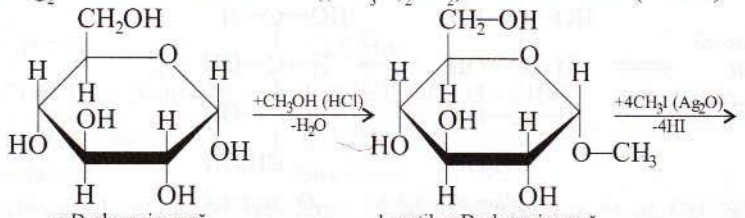
• Deoarece în formarea osazonelor sunt implicaţi atomii de carbon din poziţiile 1 şi 2, monozaharidele cu aceleaşi configuraţii ale celorlalţi atomi de carbon dau aceeaşi osazonă. Osazonele sunt substanţe frumos cristalizate, de culoare galbenă care servesc la caracterizarea monozaharidelor (vezi pag. 306).

4. Reacții ale grupelor hidroxil

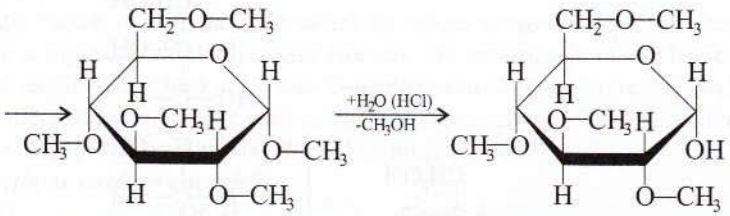
Reactivitatea grupelor hidroxil în reacțiile de alchilare (eterificare) sau acilare (esterificare) scade în ordinea: —OH glicozidic > —OH alcool primar > —OH alcool secundar.

• De exemplu, hidroxilul glicozidic poate reacționa cu alcoolii inferiori în mediu acid, formând glicozide, în timp ce celelalte grupe hidroxil trec în eteri numai în reacție cu CH_3I în prezență de Ag_2O sau cu sulfat de metil ($(CH_3O)_2SO_2$) în mediu bazic (NaOH).

Exemplu:



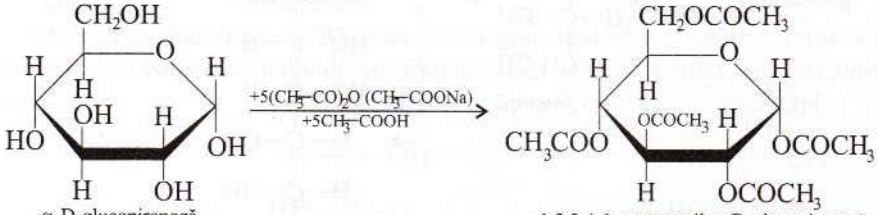
α-D-glucopiranoză — 1-metil-α-D-glucopiranoză



1,2,3,4,6-pentametil-α-D-glucopiranoză — 2,3,4,6-tetrametil-α-D-glucopiranoză

Prin hidroliză blândă, în prezență de acid clorhidric, hidrolizează numai legătura eterică de la atomul de carbon 1, refăcând hidroxilul glicozidic.

• În reacția de esterificare, grupa hidroxil glicozidică reacționează cu viteză mai mare.



α-D-glucopiranoză — 1,2,3,4,6-pentaacetil-α-D-glucopiranoză

5. Fermentația alcoolică

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{(enzime din drojdia de bere)}} 2CH_3—CH_2—OH + 2CO_2$$

glucoză — etanol

Dizaharide

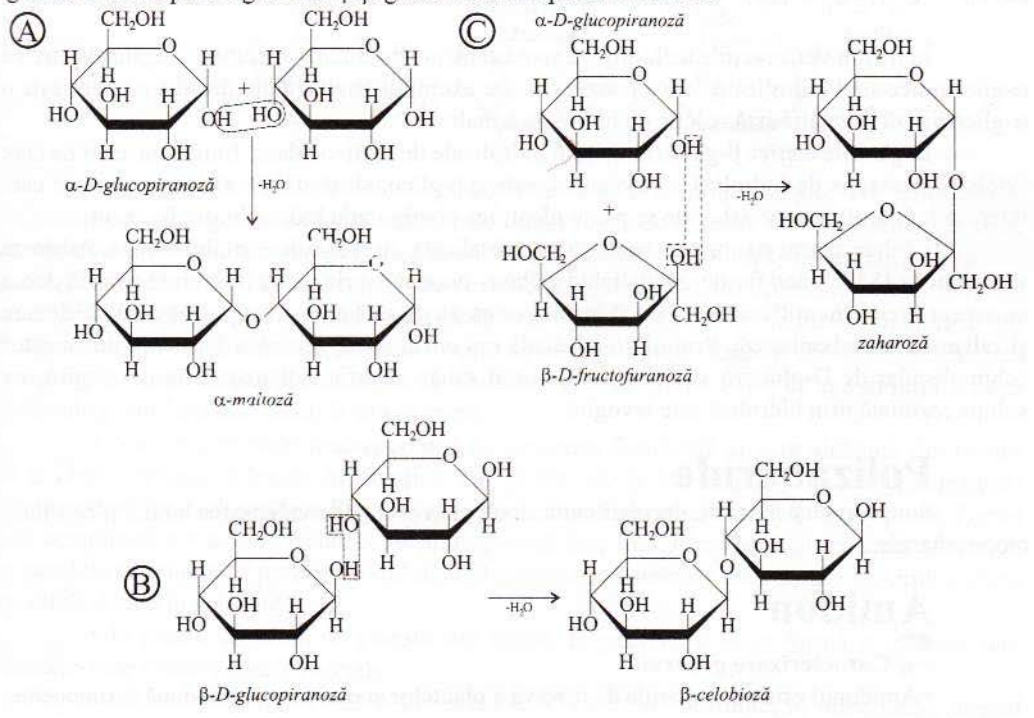
Caracterizare generală

• Molecula unei dizaharide se obține teoretic prin eliminarea unei molecule de apă între două molecule de monozaharide identice sau diferite. Eliminarea se poate face în două moduri.

• Dacă eliminarea apei se realizează între hidroxilul glicozidic de la o moleculă de monozaharidă și o grupă hidroxil, de obicei din poziția 4, de la cealaltă moleculă de monozaharidă, legătura eterică (C—O—C) se numește legătură monocarbonilică (exemplele A și B). Dacă hidroxilul glicozidic care participă la condensare provine dintr-un anomer α, legătura eterică este α-glicozidică. De exemplu, legătura eterică din molecula maltozei (exemplul A) este o legătură monocarbonilică α-glicozidică.

Dacă hidroxilul glicozidic care participă la condensare provine dintr-un anomer β, legătura eterică este β-glicozidică. În celobioză (exemplul B), legătura eterică este monocarbonilică β-glicozidică.

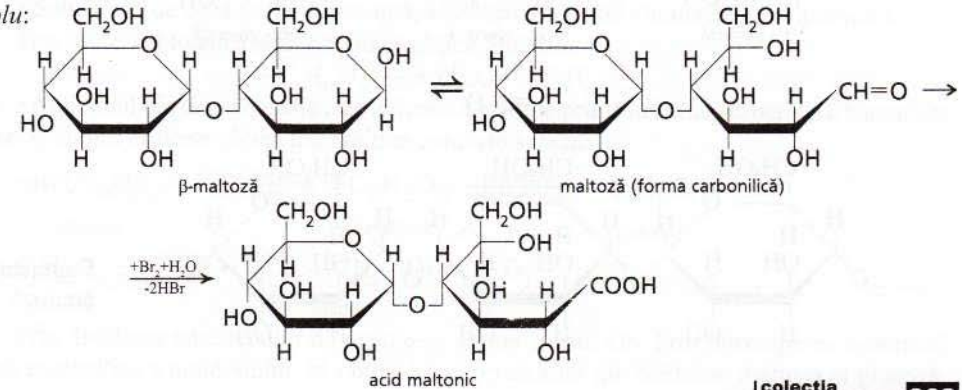
• Dacă eliminarea apei are loc între grupele hidroxil glicozidice ale celor două monozaharide, legătura eterică formată se numește legătură dicarbonilică (cazul C). În molecula zaharozei, unitatea de glucoză și unitatea de fructoză sunt unite printr-o legătură dicarbonilică α -glicozidică din partea glucozei și β-glicozidică din partea fructozei.



Proprietăți

• Proprietățile dizaharidelor sunt determinate de natura legăturii eterice. Dizaharidele cu legătură monocarbonilică, având un hidroxil glicozidic liber, pot trece în forma carbonilică și pot da reacții specifice acesteia. Aceste dizaharide există sub forma a doi anomeri α și β și prezintă mutarotație, se oxidează și reduc reactivii: Br_2, Tollens și Fehling. Se numesc dizaharide reducătoare.

Exemplu:



Dizaharidele cu legătură dicarbonilică, neavând hidroxilul glicozidic liber, nu mai pot trece în forma carbonilică și nu mai pot da reacțiile specifice acesteia: fenomenul de mutarotație, reducerea soluțiilor Tollens, Fehling și Br_2. Se numesc dizaharide nereducătoare. De exemplu, zaharoza este o dizaharidă nereducătoare.

• Hidroliza oligozaharidelor este un proces invers condensării biochimice a monozaharidelor. Hidroliza în mediu acid este o hidroliză totală și conduce la monozaharidele constituente.

Exemplu: $\underset{\text{maltoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \xrightarrow{(H^+)} 2\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6}$

În mediu viu, reacțiile de hidroliză sunt catalizate de enzime specifice. Legăturile eterice α-glicozidice sunt hidrolizate de α-glicozidaze. De exemplu, maltaza din drojdia de bere este o α-glicozidază și catalizează reacția de hidroliză a maltozei.

Legăturile eterice β-glicozidice sunt hidrolizate de β-glicozidaze. Emulsina, enzima care catalizează reacția de hidroliză a celobiozei, este o β-glicozidază. După natura enzimelor care intervin în hidroliza unor zaharide se poate identifica configurația hidroxilului glicozidic.

• Zaharoza este o substanță solidă, albă, cristalizată, cu gust dulce, solubilă în apă. Zaharoza se topește la 185°C când formează un lichid galben - brun care prin răcire dă o masă amorfă densă cu aspect sticlos, numită caramel. Dacă încălzirea este avansată are loc un proces de deshidratare și zaharoza se carbonizează. Prin hidroliză acidă sau enzimatică, zaharoza formează un amestec echimolecular de D-glucoză și D-fructoză, numit zahăr invertit. Zaharoza este dextrogiră, iar soluția rezultată prin hidroliză este levogiră.

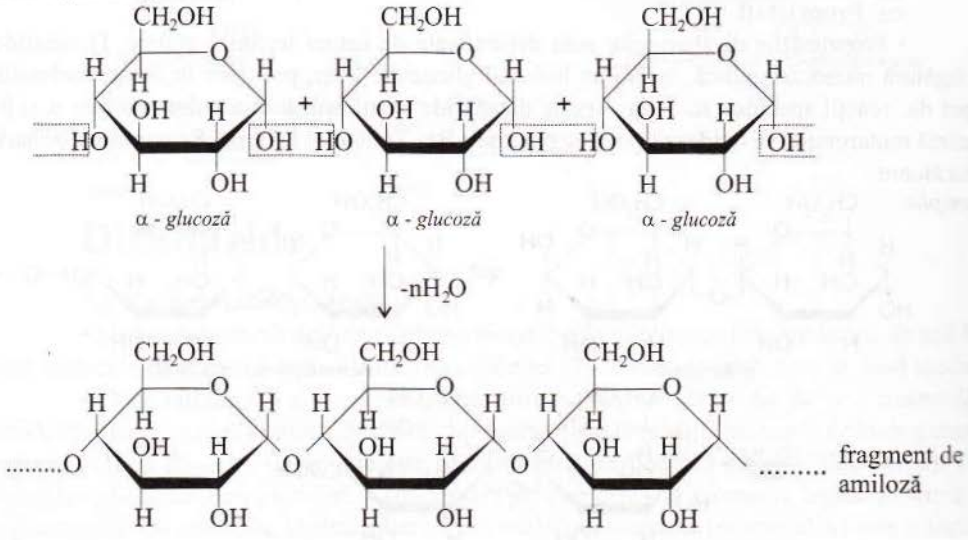
Polizaharide

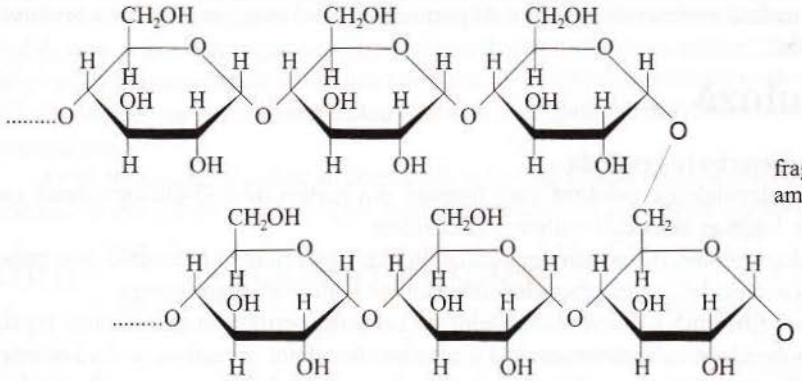
Sunt compuși macromoleculari naturali obținuți prin policondensarea biochimică a unor monozaharide.

Amidon

Caracterizare generală

• Amidonul este polizaharida de rezervă a plantelor și este format din două componente: amiloză și amilopectină.





fragment de amilopectină

• În **amiloză**, resturile de α-D-glucopiranoză sunt unite în pozițiile 1-4 prin legături monocarbonilice α-glicozidice. De aceea, macromoleculele de amiloză nu sunt ramificate. Între covalențele C—O—C din puntea eterică este un unghi de 111°. În amiloză, toate punțile eterice au aceeași orientare, atomii de oxigen aflându-se de aceeași parte a axei macromoleculei. Din această cauză, macromoleculele de amiloză sunt răsucite în spirală. În canalul din interiorul spiralei pot fi adsorbite moleculele de iod, situație în care apare o colorație albastră persistentă. Structura mai simplă a macromoleculei de amiloză facilitează accesul moleculelor de apă în jurul acestor molecule și amiloza este solubilă în apă caldă.

• Macromoleculele **amilopectinei** au structură ramificată și sunt alcătuite din resturi de α-D-glucopiranoză legate în pozițiile 1-4 și din loc în loc în pozițiile 1-6 prin legături monocarbonilice α-glicozidice. Și macromoleculele de amilopectină sunt răsucite în spirală. Forma mai complicată a macromoleculelor de amilopectină face mai dificil accesul moleculelor de iod în canalele spiralelor. În prezența iodului, amilopectina se colorează slab purpuriu. Amilopectina nu este solubilă în apă caldă.

• În plante, amidoul se găsește sub formă de granule, a căror formă și mărime sunt caracteristice fiecărei specii vegetale.

Amiloza reprezintă 10-20% din masa amidonului și constituie, în mare parte, miezul granulei de amidon. Are formula generală $H(C_6H_{10}O_5)_nOH$ sau mai simplu $—(C_6H_{10}O_5)_n—$, în care n=300-1200, în funcție de specia vegetală din care provine.

Amilopectina reprezintă 80-90% din masa amidonului și constituie învelișul granulei de amidon. Are formula generală $—(C_6H_{10}O_5)_n—$ în care n variază între 6.000 și 36.000.

Utilizări

• Sub formă de cocă fiartă sau coaptă, amidonul constituie hrana de bază a omului.

Prin hidroliza totală a amidonului se obține glucoză.

$$—(C_6H_{10}O_5)_n— + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$$

• Amidonul din unele cereale este utilizat ca materie primă în industria berii și a băuturilor alcoolice. Alcoolul etilic se obține din amidon conform schemei.

$$—(C_6H_{10}O_5)_n— \xrightarrow[\text{(orz încolțit)}]{\text{enzime din malț}} \frac{n}{2}C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[\text{drojdie de bere}]{\text{enzime din}} nC_6H_{12}O_6$$

amidon — maltoză — glucoză

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow[\text{drojdia de bere)}]{\text{(enzime din}} 2CH_3—CH_2—OH + 2CO_2$$

glucoză — etanol

Prin distilarea amestecului de reacție se obține spirtul alb. Prin întreruperea hidrolizei acide sau enzimatice a amidonului, se obține un sirop alcătuit din dextrine, maltoză și glucoză.

Este numit melasă amidonată sau sirop de porumb și se folosește la îndulcirea produselor de cofetărie.

Celuloză

Caracterizare generală

Macromoleculele de celuloză sunt formate din resturi de β-D-glucopiranoză unite în pozițiile 1-4 prin legături monocarbonilice β-glicozidice.

În celuloză, atomii de oxigen din punțile eterice sunt orientați alternativ de o parte și de alta a axei macromoleculei, iar macromoleculele celulozei au o orientare liniară.

Structura filiformă a macromoleculelor de celuloză permite formarea unor legături de hidrogen intramoleculare, orientarea paralelă a macromoleculelor și realizarea unui număr mare de legături de hidrogen între grupele hidroxil din macromoleculele învecinate. În felul acesta, macromoleculele sunt foarte strâns împachetate, iar firul de celuloză este rezistent și celuloza este insolubilă în apă.

• Celuloza are formula generală $-(C_6H_{10}O_5)_n-$, unde n variază între 300 și 3400, în funcție de specia vegetală din care provine. Celuloza formează părțile de susținere ale plantelor împreună cu lignina și alte substanțe necelulozice și conferă plantelor rezistență mecanică și elasticitate.

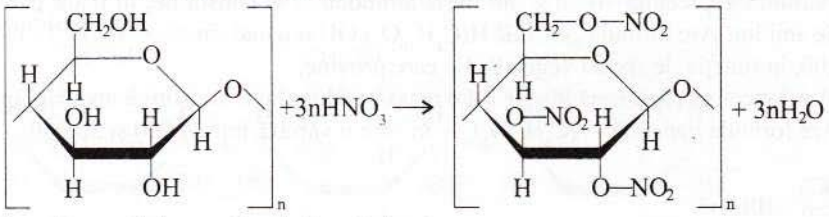
Utilizări

• Organismul uman nu are enzimele necesare hidrolizării celulozei și de aceea celuloza nu este o substanță nutritivă pentru om.

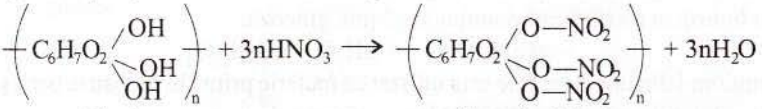
• Cea mai mare cantitate de celuloză este utilizată la obținerea fibrelor textile și a hârtiei.

• Grupele hidroxil din celuloză sunt implicate în legături de hidrogen și de aceea sunt mai puțin reactive.

• Prin tratarea celulozei cu acid azotic și acid sulfuric, se obțin esteri ai celulozei cu acidul azotic, nitrați de celuloză, numiți impropriu nitroceluloză.

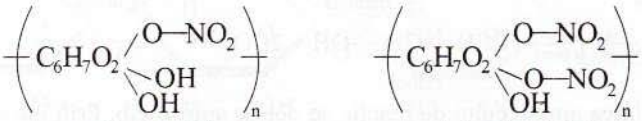


Ecuația reacției poate fi redată mai simplu:



celuloză — trinitrat de celuloză

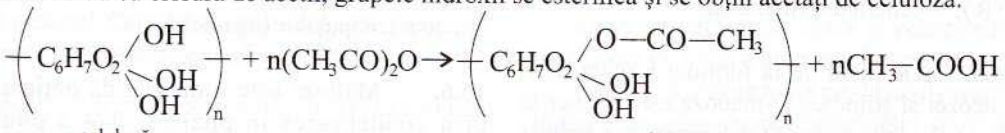
În fiecare unitate de glucoză din celuloză, pot fi esterificate una, două sau trei grupe hidroxil.



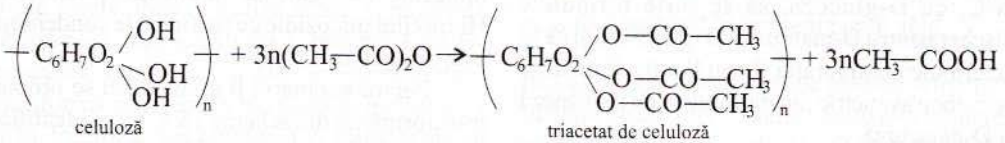
mononitrat de celuloză — dinitrat de celuloză

În funcție de gradul de esterificare, produșii obținuți au diferite utilizări. Fulmicotonul (nitratul de celuloză ce conține circa 12% azot) este folosit la obținerea pulberii fără fum în industria explozivilor, iar colodiul (nitrat de celuloză cu circa 10% azot) este utilizat la obținerea celuloidului. Nitrații de celuloză cu un conținut scăzut de azot sunt utilizați la fabricarea nitrolacurilor și a nitroemailurilor.

• Prin tratarea celulozei cu un amestec de anhidridă acetică și acid acetic în prezența acidului sulfuric sau cu clorură de acetil, grupele hidroxil se esterifică și se obțin acetați de celuloză.



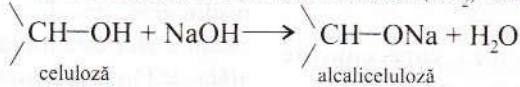
celuloză — monoacetat de celuloză



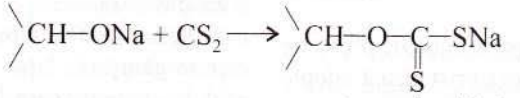
celuloză — triacetat de celuloză

Acetații de celuloză sunt utilizați la fabricarea mătăsii acetat, a filmelor cinematografice și a unor materiale plastice asemănătoare celuloidului, numite celon. Acetații de celuloză se dizolvă în acetonă. Soluția este supusă filării la cald, când acetona se evaporă și se recuperează, iar firul de acetat de celuloză coagulează și se întărește. Țesăturile din mătase acetat sunt mai rezistente, dar mai puțin hidroscopice decât cele din vâscoză.

• Prin tratarea celulozei cu soluție concentrată de NaOH se obține un compus cu structură de alcoolat, numit alcaliceluloză, care formează cu sulfura de carbon (CS_2) xantogenatului de celuloză.

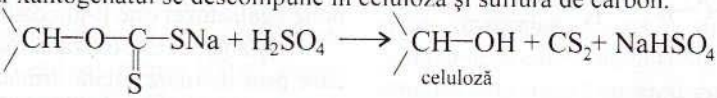


celuloză — alcalicelulóză



xantogenat de celuloză

Aceasta se dizolvă în soluție de NaOH și formează o soluție coloidală, vâscoasă, numită vâscoză. Soluția este trecută printr-o filieră într-o baie de acid sulfuric diluat, unde soluția este neutralizată, iar xantogenatul se descompune în celuloză și sulfură de carbon.



celuloză

În felul acesta se obțin fire lungi formate din macromolecule mici (n=250-400). Mătasea vâscoză se folosește la obținerea unor țesături sau tricotaje. Dacă fibrele de mătase vâscoză sunt tăiate scurt, încrețite și toarse, se obține celofibra. Dacă soluția de vâscoză este trecută prin fante într-o baie de acid sulfuric diluat și glicerină, se obțin folii de celofan.

Glicogen

Caracterizare generală

• Glicogenul este o polizaharidă de rezervă pentru om și animale și este depozitat în ficat și în concentrație mai mică în mușchi. Este format ca și amilopectina din resturi de α-D-glicopiranoză legate în pozițiile 1-4 și 1-6. Are macromolecule mai mici și mai ramificate decât amilopectina.

16.1. Să se determine formula moleculară a monozaharidelor cu masa molară μ=150g/mol.

16.2. Să se scrie formula Fischer pentru monozaharida: 2(R), 3(S), 4(R), 5(R), 6-pentahidroxihexanal.

16.3. Pornind de la formula Fischer a D-glucozei şi ştiind că D-manoza este epimer la C_2 cu D-glucoza, iar D-galactoza este epimer la C_4 cu D-glucoză, să se scrie formulele Fischer pentru D-manoză şi D-galactoză şi să se determine configuraţia R sau S a fiecărui atom de carbon asimetric din moleculele de D-manoză şi D-galactoză.

16.4. Să se calculeze:

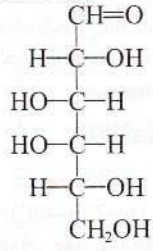
a) compoziţia procentuală de masă a monozaharidelor;

b) masa de maltoză care conţine aceeaşi cantitate de oxigen ca şi 30 g de D-riboză;

c) numărul de grupe hidroxil glicozidice din 3,6 g de D-fructopiranoză;

d) masa de zaharoză care conţine $24,088 \cdot 10^{20}$ legături eterice dicarbonilice.

16.5. D-galactoza are formula de proiecţie de mai jos, iar D-galactoza cristalizată adoptă forma piranozică.



D - galactoză.

a) Să se indice structura α-D-galactopiranozei şi a β-D-galactopiranozei.

b) Să se scrie ecuaţiile următoarelor reacţii chimice şi să se indentifice substanţele rezultate din reacţii:

D-galactoza $\xrightarrow[\text{(amalgam de Na+acid)}]{\text{reducere}}$ A (dulcitol)

D-galactoza $\xrightarrow[\text{(apă de brom)}]{\text{oxidare}}$ B (acid galactonic)

D-galactoza $\xrightarrow[\text{(sol. } HNO_3\text{)}]{\text{oxidare}}$ C (acid mucic) $\xrightarrow{-H_2O}$ D

α-D-galactopiranoza $\xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH\ (HCl)}$ E $\xrightarrow[-4HI]{+4CH_3I(Ag_2O)}$ F

α-D-galactopiranoza $\xrightarrow[-5CH_3COOH]{+5(CH_3-CO)_2O}$ G.

c) Să se facă aprecieri asupra activităţii optice a compuşilor organici A şi C.

16.6. Maltoza este o dizaharidă obţinută prin condensarea în poziţiile 1-4 a două molecule de D-glucoză cu ciclurile piranozice. Hidroxilul glicozidic ce participă la condensare este orientat α.

Pentru anomerul β al maltozei se propun transformările din schema 16.1. Să se identifice substanţele din aceste transformări.

16.7. Să se determine structura următoarelor dizaharide şi să se arate care dintre ele prezintă anomeri.

a) Trehaloza este o dizaharidă nereducătoare care se găseşte în ciuperci. Prin hidroliză în mediu acid, trehaloza conduce la D-glucoză. Studiile efectuate asupra acestei dizaharide au arătat de D-glucoza se află în trehaloză ca α-D-glucopiranoză.

b) Lactoza este o dizaharidă reducătoare care se găseşte în lapte. Prin oxidare formează acidul lactobionic care după metilare şi hidroliză conduce la 2,3,4,6-tetrametil-D-galactopiranoza şi acidul 2,3,5,6-tretrametilgluconic. Prin hidroliză enzimatică s-a stabilit că legătura din partea galactozei este β-glicozidică.

c) Zaharoza este o dizaharidă nereducătoare care prin metilare totală urmată de hidroliză formează 2,3,4,6-tetrametil-D-glucopiranoza şi 1,3,4,6-tetrametil-D-fructofuranoza. Din studiul enzimelor ce hidrolizează această dizaharidă s-a stabilit că legătura este α-glicozidică din partea glucozei şi β-glicozidică din partea fructozei.

d) Celobioza este o dizaharidă reducătoare obţinută prin hidroliza celulozei. Prin metilare, mai întâi cu CH_3OH în prezenţă de HCl şi apoi cu CH_3I în prezenţă de Ag_2O, urmată de hidroliză, celobioza conduce la 2,3,4,6-tetrametil-D-glucopiranoză, 2,3,6-trimetil-D-glucopiranoză

Schema 16.1.

$$\beta\text{-maltoză} \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH\ (HCl)} A \xrightarrow[-7HI]{+7CH_3I(Ag_2O)} B \xrightarrow{+2H_2O\ (H^+)} C + D + E$$

$$\beta\text{-maltoză} \xrightarrow{(\text{apă de brom})} F \xrightarrow[-8HI]{+8CH_3I(Ag_2O)} G \xrightarrow{+H_2O\ (H^+)} C + H$$

$$\beta\text{-maltoză} \xrightarrow[-H_2O]{+CH_3OH\ (HCl)} A \xrightarrow{+2H_2O\ (H^+)} I + J + E$$

$$\beta\text{-maltoză} \xrightarrow[-8CH_3COOH]{+8(CH_3-CO)_2O} K$$

și metanol. Celobioza este hidrolizată de enzime specifice legăturilor β-glicozidice.

16.8. Rafinoza este o trizaharidă nereducătoare, izolată din semințele de bumbac și din sfeclă. Prin hidroliză totală, o moleculă de rafinoză formează câte o moleculă de D-galactoză, D-glucoză și D-fructoză. Invertaza transformă rafinoza în dizaharida meliobioză și în fructoză, iar emulsina o transformă în galactoză și zaharoză. Meliobioza conduce, prin oxidare urmată de metilare totală și hidroliză, la 2,3,4,6-tetrametil-D-galactopiranoză și la acidul 2,3,4,5-tetrametil-D-gluconic. În meliobioză legătura este α-glicozidică din partea galactozei.

Să se determine structura rafinozei.

16.9. O soluție apoasă cu masa de 100g, ce conține 3,6 g de glucoză și o anumită cantiate de zahăr, este încălzită în prezența unui acid și apoi tratată cu apă de brom de concentrație 0,6 M, când se consumă 50 mL de apă de brom. Să se determine compoziția procentuală de masă a soluției inițiale.

16.10. Un amestec de fructoză și zaharoză cu masa de 15,84 g este dizolvat în apă. Soluția este încălzită în prezența unui acid și apoi este tratată cu apă de brom, când se consumă 100 mL de apă de brom de concentrație 0,4 M.

Să se determine raportul molar fructoză : zaharoză din amestecul inițial.

16.11. Un amestec de maltoză și zaharoză este dizolvat în apă, iar soluția rezultată este tratată cu reactivul Fehling, când se depun 14,4g de precipitat roșu. O soluție identică cu prima este mai întâi încălzită în prezența unui acid și apoi tratată cu soluție apoasă de brom de concentrație 0,5 M, când se consumă 0,8 L de soluție de brom.

a) Să se determine masa și compoziția procentuală de masă a amestecului inițial.

b) Să se calculeze masa produsului organic obținut prin hidrogenarea zaharidelor separate dintr-o soluție apoasă identică cu prima, după ce a fost încălzită în prezența unui acid.

16.12. O soluție apoasă de glucoză și fructoză cu masa de 2970g consumă pentru hidrogenarea totală 134,4 L (c.n.) de H_2. O altă probă din aceeași soluție cu masa de 297g reacționează stoechiometric cu 1 kg de apă de brom de concentrație 8%. O a treia probă identică cu prima este supusă fermentației alcoolice, când se captează 78,72 L de CO_2, măsurați la 27°C și 3 atm.

a) Să se determine compoziția soluției inițiale exprimată în fracții molare.

b) Să se determine randamentul fermentației alcoolice.

16.13. Să se calculeze masa moleculară a unei amiloze, cunoscând că 0,01 moli de amiloză dau prin hidroliză urmată de fermentație alcoolică 268,8 L (c.n.) de CO_2.

16.14. O probă de făină ce conține 64,8% amidon a fost amestecată cu soluție de HCl și fiartă timp de câteva minute. Soluția de glucoză separată este tratată cu reactivul Fehling când se depun 360 g de precipitat roșu - cărămiziu. Considerând că reacțiile sunt totale, să se calculeze:

a) masa probei de făină;

b) masa de piatră vânătă ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) necesară obținerii reactivului Fehling consumat în reacție;

c) creșterea masei molare a glucozei prin oxidare cu reactivul Fehling, exprimată procentual.

Teste tip

A

16.15. Se consideră zaharidele din schema 16.2. Alegeți variantele corecte din fiecare item.

a) Sunt pentoze:
A) A și B; B) A și C;
C) C și D; D) nici una.

b) Sunt cetohexoze:
A) C și D; B) B și D;
C) nici una; D) D.

c) Formează același poliol prin reducere:
A) A și B; B) B și D;
C) A și C; D) C și D.

d) Formează prin oxidare cu HNO_3 un acid zaharic lipsit de activitate optică:
A) A; B) B;
C) C; D) D.

e) Au în molecula lor același număr de atomi de carbon asimetrici:
A) A și D; B) B și C;
C) C și A; D) C și D.

16.16. Alegeți variantele corecte referitoare la zaharidele:
A: α-D-glucopiranoză;
B: β-D-glucopiranoză;
C: β-D-fructofuranoză;
D: β-maltoză;
E: zaharoză.

A) Toate prezintă fenomenul de mutarotație.

B) A intră în compoziția amilozei și a amilopectinei.

C) A și D se obțin prin hidroliza enzimatică a amidonului.

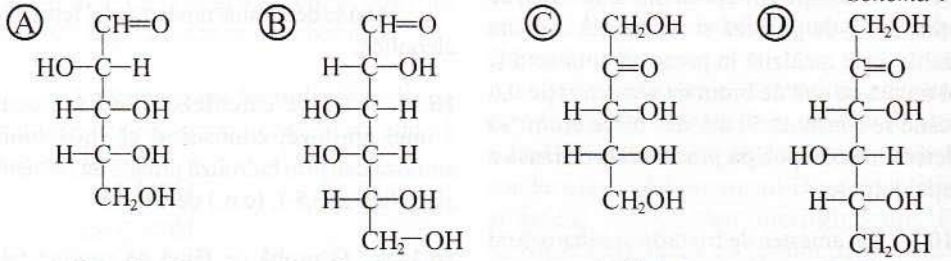
D) B și C intră în compoziția celobiozei.

E) E are caracter reducător.

F) E formează prin hidroliză A și C.

G) B cu D sunt izomeri de funcțiune.

Schema 16.2.



D-arabinoză D-galactoză D-ribuloză D-sorboză

Teste tip

B

16.17. Are structură ramificată compusul organic:
A) celobioză; B) celuloză;
C) amiloză; D) amilopectină.

16.18. Are legătură monocarbonilică β-glicozidică:
A) maltoza; B) zaharoza;
C) celobioza; D) amiloza.

16.19. Nu are caracter reducător:
A) zaharoza; B) maltoza;
C) celobioza; D) glucoza.

16.20. Se consideră zaharidele: amiloză (1), zaharoză (2), maltoză (3), celuloză (4). Conțin

numai grupe OH alcool secundar:

A) 1 și 4; B) nici una;
C) 2 și 3; D) 1, 2, 3, 4.

16.21. Se consideră zaharidele: amiloză (1), maltoză (2), celobioză (3), celuloză (4). Conțin legături α-glicozidice:

A) 3 și 4; B) 1 și 2;
C) numai 1; D) numai 3.

16.22. Se consideră zaharidele: D-galactoză (1), D-arabinoză (2), D-glucoză (3), D-fructoză (4), D-sorboză (5) (vezi tabelul 16.1).

Nu reduc apa de brom:

A) 4 și 5; B) 1, 2 și 3;
C) toate; D) 3 și 4.

16.23. Se consideră zaharidele: amiloză (1), amilopectină (2), celuloză (3). Prezintă legături eterice în pozițiile 1-4 și 1-6:

A) 1 și 3; B) numai 2;
C) toate; D) nici una.

16.24. Prin hidrogenarea catalitică a D-fructozei se obține:

A) un singur compus;

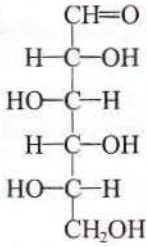
B) un singur poliol;

C) un amestec echimolecular de doi enantiomeri;

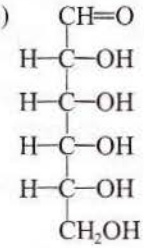
D) D-fructoza nu se hidrogenează.

16.25. Prin hidrogenarea catalitică a D-fructozei se obțin doi polioli: unul este identic cu cel obținut din hidrogenarea D-glucozei, iar celălalt este identic cu cel obținut din hidrogenarea D-manozei. D-manoza are structura.

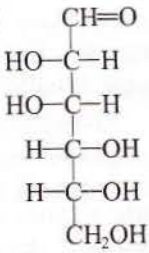
A)



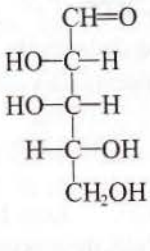
B)



C)



D)



16.26. Se supun fermentației alcoolice 10kg de soluție de glucoză de concentrație 36%. Considerând randamentul fermentației 100%, volumul de vin obținut (ρ=0,8 g/cm^3) și concentrația în alcool a vinului (procente de masă) sunt:

A) 10300 L, 2,223%;
B) 10,3 L, 22,23%;
C) 10300 cm^3, 11,1%;
D) 8240 cm^3, 18,4%.

16.27. O probă dintr-o soluție de glucoză este tratată cu reactivul Tollens, când se depun 2160g Ag. O altă probă de soluție identică cu prima este supusă fermentației alcoolice, când se captează 358,4 L (c.n.) de CO_2. Randamentul fermentației alcoolice este:

A) 75%; B) 50%;
C) 100%; D) 80%.

16.28. Se obțin 100kg de zahăr din sfeclă de zahăr ce conține 10% zahăr. Considerând că randamentul difuziei este de 75%, iar cel al purificării de 80%, masa de sfeclă de zahăr necesară este:

A) 1666,6kg; B) 16,6t;
C) 1t; D) 1,6t.

16.29. Pentru obținerea alcoolului etilic de concentrație 94%, procente de masă, se introduc în procesul de fabricație 810kg de amidon. Considerând randamentul global al transformărilor 80%, masa de soluție de alcool obținută este:

A) 368kg; B) 648kg;
C) 391,5kg; D) 400kg.

16.30. O masă de 20g dintr-o soluție de zahăr invertit reacționează stoechiometric cu 80 g de

apă de brom de concentrație 4%. Concentrația procentuală a soluției înainte de hidroliză este:

A) 30%; B) 32,5%;
C) 34,2%; D) 36,3%.

16.31. Prin fermentația alcoolică a unei soluții de glucoză cu masă de 1,5kg se obțin 1,5L de vin cu $\rho=0,8g/cm^3$ și concentrație în alcool etilic de 23%. Concentrația procentuală a soluției de glucoză luată în lucru este:

A) 38%; B) 39%;
C) 40%; D) 36%.

C Teste tip

16.32. Referitor la D-glucoză și maltoză sunt corecte afirmațiile:

1. prezintă anomeri și fenomenul de mutarotație;
2. reduc reactivul Tollens;
3. se obțin prin hidroliza amidonului;
4. cu iodul dau o colorație albastră.

16.33. Referitor la maltoză și celobioză sunt corecte afirmațiile:

1. au masa moleculară M=342;
2. au legătură eterică dicarbonilică și nu au caracter reducător;
3. au legătură eterică monocarbonilică și au caracter reducător;
4. ambele au legătură eterică α-glicozidică.

16.34. Referitor la zaharoză și D-fructoză sunt corecte afirmațiile:

1. sunt zaharide izomere;
2. D-fructoza necombinată ca și D-fructoza din zaharoză formează cicluri furanozice;
3. ambele prezintă anomeri și formează osazone;
4. nu decolorează apa de brom.

16.35. Referitor la amiloză și celuloză sunt corecte afirmațiile:

1. ambele dau o colorație albastră cu iodul;
2. sunt polizaharide ce dau prin hidroliză totală D-glucoză;
3. ambele sunt solubile în apă caldă;
4. se formează în plante în urma procesului de fotosinteză.

16.36. Amiloza și celuloza se deosebesc prin:

1. formulă procentuală;
2. natura legăturii eterice care este α-glicozidică în amiloză și β-glicozidică în celuloză;
3. poziția de condensare a moleculelor de D-glucoză;
4. orientarea macromoleculei care este răsucită în spirală la amiloză și filiformă la celuloză.

16.37. Se consideră transformările:

$$\text{D-glucoză} \xrightarrow[-2HBr]{+Br_2+H_2O} a$$

$$2a + Ca(OH)_2 \rightarrow b + 2H_2O$$

Referitor la substanța b sunt corecte afirmațiile:

1. este gluconatul de calciu;
2. este sarea de calciu a acidului glucozaharic;
3. este utilizat ca medicament în cazul hipocalcemiilor;
4. conțin 18,6% Ca.

16.38. Se obțin din celuloză produsele:

1. hârtie;
2. mătase milaneză, celofan;
3. pulbere fără fum, celuloid, nitroemailuri;
4. alcool etilic, apret textil, dinamita.

16.39. Fulmicotonul folosit la fabricarea

pulberii fără fum în industria explozivilor este obținut prin nitrarea parțială a celulozei. Știind că fulmicotonul are un conținut în azot de 11,111%, afirmațiile corecte sunt:

1. într-o unitate de glucoză sunt esterificate cu acid azotic 2 grupe hidroxil;

2. într-o unitate de glucoză sunt esterificate cu acid azotic toate grupele hidroxil;

3. pentru transformarea în fulmicoton a 162kg de celuloză se consumă 200kg de soluție de acid azotic, de concentrație 63%;

4. pentru transformarea în fulmicoton a 162kg de celuloză se consumă 300kg de soluție de acid azotic de concentrație 63%.

16.40. Referitor la alcalicelulоză sunt corecte afirmațiile:

1. se obține prin tratarea celulozei cu soluție concentrată de NaOH;

2. conține între 12,5% și 30,27% Na;

3. are structură de alcoolat;

4. se utilizează la obținerea celofibrei și a celofanului.

16.41. Referitor la amilopectină și glicogen nu sunt corecte afirmațiile:

1. conțin în moleculele lor unități de α-D-glucopiranoză;

2. pozițiile de condensare sunt 1-4 și 1-6;

3. au macromolecule ramificate;

4. ambele sunt sintetizate în procesul de fotosinteză.

16.42. Prin esterificarea grupelor hidroxil din celuloză cu anhidridă acetică se obține un compus A cu compoziția procentuală de masă: 48,78% C, 5,69% H, 45,528%O care conține în fiecare unitate provenită din glucoză 31 de atomi. Sunt corecte afirmațiile:

1. A este diacetat de celuloză;

2. A este solubil în acetonă;

3. pentru obținerea a 738 kg de A s-au consumat 6 kmoli de anhidridă acetică;

4. A are formula brută $CH_{1,4}O_{0,7}$.

16.43. Prin tratarea celulozei cu o soluție concentrată de NaOH se obține un compus A cu formula moleculară $—(C_6H_8O_5Na_2)_n—$. Sunt corecte afirmațiile:

1. pentru a obține 1236 kg de A se consumă 1200 kg de soluție de NaOH de concentrație 40%;

2. din A se obține xantogenatul de celuloză și apoi celofibra sau celofanul;

3. în 41,2 g de A se află aceeași cantitate de sodiu ca și în 16 g de NaOH;

4. A conține 22,33% Na.

16.44. Referitor la zaharoză sunt corecte afirmațiile:

1. între moleculele de zaharoză se stabilesc același tip de interacțiuni intermoleculare ca și între moleculele de zaharoză și moleculele de apă la dizolvarea zaharozei în apă;

2. zaharoza este foarte puțin solubilă în apă;

3. la încălzire puternică sau prin tratare cu soluție concentrată de acid sulfuric, zaharoza se carbonizează;

4. prin răcirea zaharozei topite se obțin cristale albe.

16.45. O probă de glucoză cu masa de 1600g este dizolvată în apă și supusă fermentației alcoolice când se culeg 358,4 L (c.n.) de CO_2. Sunt corecte afirmațiile:

1. dacă glucoza este pură, randamentul fermentației alcoolice este 90%;

2. se obțin 817,77 g de alcool etilic pur;

3. dacă randamentul fermentației alcoolice este 100%, puritatea glucozei este 90%;

4. se obțin 817,77 g de acid acetic pur.

17 Acizi nucleici și vitamine

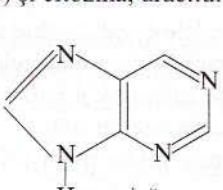
Acizi nucleici

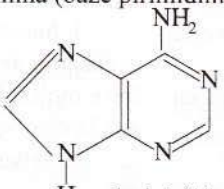
Generalități

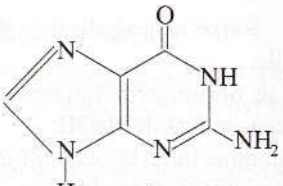
• Acizii nucleici au rolul de a păstra și de a mijloci transferul de informație genetică în lumea vie. Din punct de vedere structural, acizii nucleici sunt polinucleotide, formate prin policondensarea mononucleotidelor.

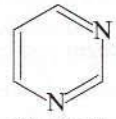
O mononucleotidă este constituită din: o bază azotată, o pentoză și acid fosforic.

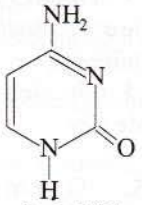
• Bazele azotate care intră în structura mononucleotidelor sunt: adenina și guanina (baze purinice) și citozina, uracilul și timina (baze pirimidinice).

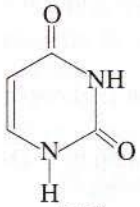

purină

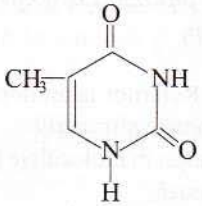

adenină (A)


guanină (G)

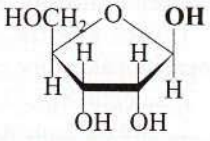

pirimidină

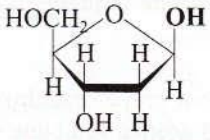

citozină (C)


uracil (U)

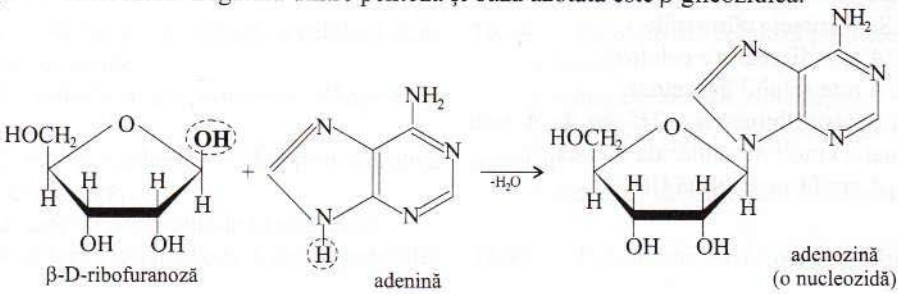

timină (T)

• Pentozele din moleculele mononucleotidelor sunt D-riboza și D-deoxiriboza.


β-D-ribofuranoză


β-D-deoxiribofuranoză

• Prin condensarea biochimică dintre o moleculă de bază azotată și o moleculă de pentoză se obține o nucleozidă. Legătura dintre pentoză și baza azotată este β-glicozidică.



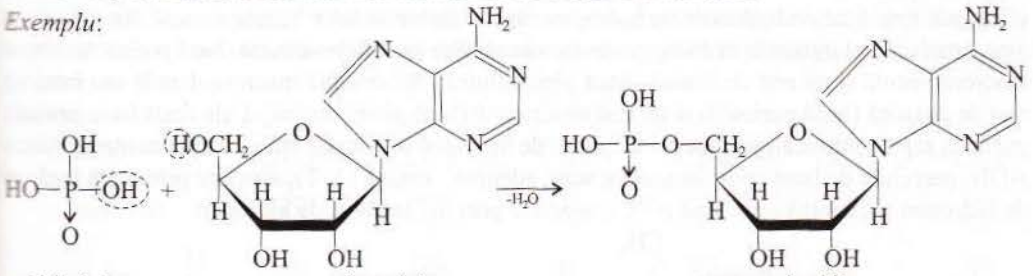
β-D-ribofuranoză

adenină

adenozină
(o nucleozidă)

• Prin esterificarea cu acid fosforic (H_3PO_4) a unei grupe hidroxil din poziția 5 dintr-o unitate de pentoză din molecula unei nucleozide se obține o nucleotidă.

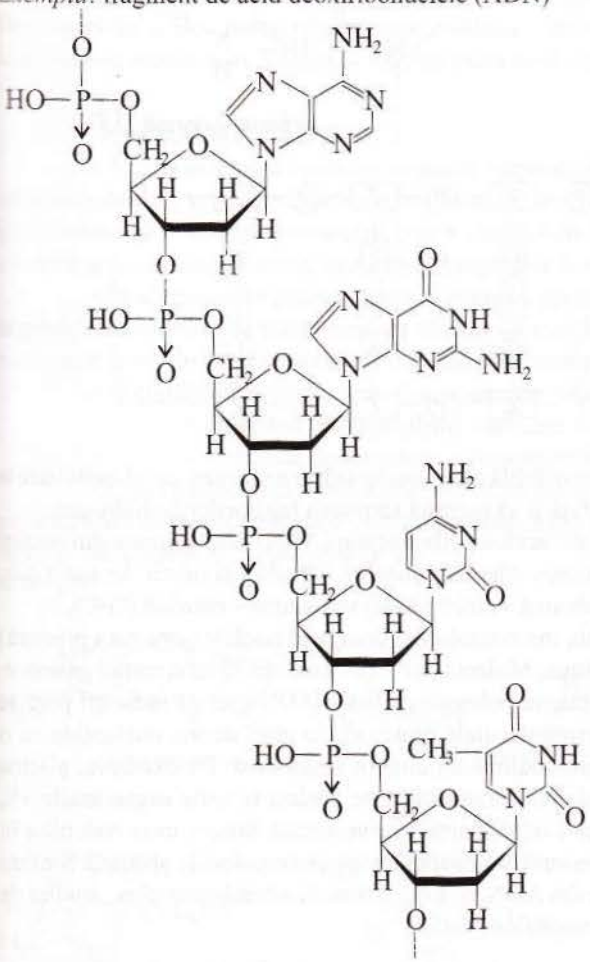
Exemplu:

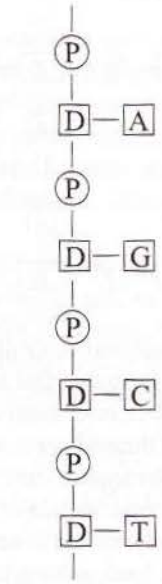


acid fosforic — adenozină — mononucleotidă

• Printr-un proces biochimic de policondensare a mononucleotidelor se obțin acizi nucleici. În macromoleculele acizilor nucleici, mononucleotidele sunt unite între ele prin punți de tip ester fosforic în pozițiile 5 și 3 din pentoză.

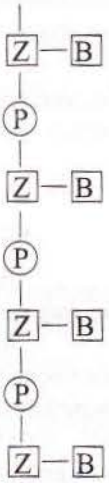
Exemplu: fragment de acid deoxiribonucleic (ADN)





D =deoxiriboză
P = acid fosforic

Reprezentarea schematică a fragmentului de ADN

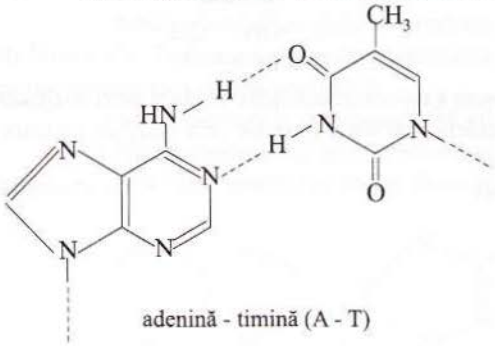


Z =zaharidă
B = bază azotată

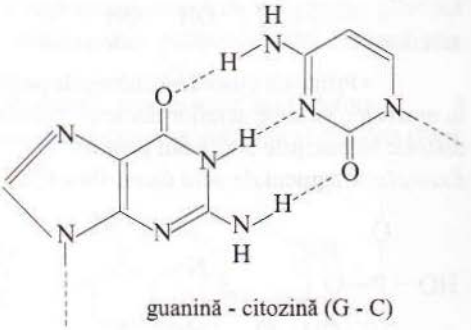
Reprezentarea schematică a unui fragment de acid nucleic

• Mononucleotidele constituente ale acidului deoxiribonucleic (ADN) sunt formate din unități de deoxiriboză legate de una dintre următoarele patru baze azotate: adenină, guanină,

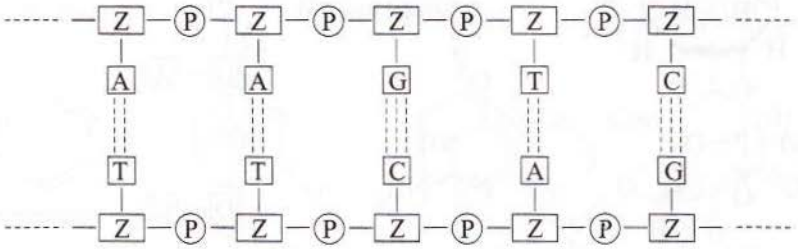
citozină și timină. ADN-ul are structură bicatenară. Două lanțuri polinucleotidice sunt răsucite unul în jurul celuilalt sub forma unei scări în spirală. Acest aranjament spațial de dublă elice este stabilizat de legăturile de hidrogen care se stabilesc între bazele azotate din cele două macromolecule. Legăturile de hidrogen se formează între un rest de adenină (bază purinică) dintr-o macromoleculă și un rest de timină (bază pirimidinică) din cealaltă macromoleculă sau între un rest de guanină (bază purinică) și un rest de citozină (bază pirimidinică). Cele două baze azotate, purinică și pirimidinică, asociate prin legături de hidrogen se numesc baze complementare. Pentru ADN, perechile de baze complementare sunt: adenină - timină (A-T), asociate prin două legături de hidrogen și guanină - citozină (G-C), asociate prin trei legături de hidrogen.



adenină - timină (A - T)



guanină - citozină (G - C)



În cele două macromolecule dintr-o dublă elice, nucleotidele se succed astfel încât bazele azotate complementare să ajungă față în față și să permită formarea legăturilor de hidrogen.

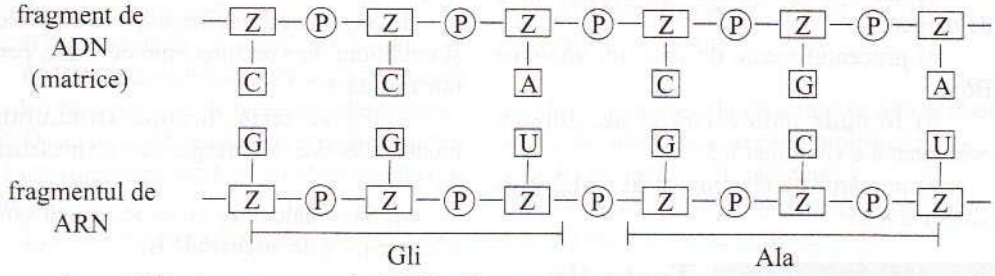
Mononucleotidele constituente ale acidului ribonucleic (ARN) sunt formate din unități de riboză legate de una dintre bazele azotate: adenină, guanină, citozină și uracil. În acest caz, perechile de baze complementare sunt: adenină - uracil (A-U) și guanină - citozină (G-C).

• Secvența mononucleotidelor din macromolecula unui acid nucleic (structura primară) este esențială pentru rolul biologic al acestuia. Molecula de ADN este sediul informației genetice. Succesiunea celor patru baze azotate în catena polinucleotidică a ADN-ului dă indicații precise despre succesiunea aminoacizilor în macromoleculele proteice. Un grup de trei nucleotide cu o anumită secvență formează un codon care codifică un anumit aminoacid. De exemplu, glicina are codul GGU, iar alanina GCU. Codul unui aminoacid este același la toate organismele vii, indiferent de poziția lui pe treapta evoluției. Codul genetic este universal. Succesiunea codonilor în macromolecula de ADN corespunde succesiunii aminoacizilor în macromolecula proteică. Sinteza proteinelor conform informației genetice din ADN este un proces biochimic complex, studiat de genetică, care poate fi reprezentat, mult simplificat, astfel:

$$\text{ADN} \xrightarrow{\text{transcriere}} \text{ARN} \xrightarrow{\text{traducere}} \text{proteină}$$

Procesul se bazează pe complementaritatea bazelor azotate. Catena de ADN serveşte ca matrice pentru transcrierea informaţiei în ARN. Structura ARN-ului sintetizat este complementară structurii ADN-ului matrice. Codonilor din ADN le corespund codoni de baze complementare în ARN. Acizii ribonucleici transportă informaţia genetică şi serveşte ca tipar pentru sinteza proteinelor.

Exemplu:



S-a stabilit că un segment de ADN, adică o genă, controlează sinteza unei polipeptide. Descoperirea şi elucidarea relaţiei acizi nucleici - proteine, care este una dintre cele mai mari realizări ale secolului al XX-lea, a deschis calea unei noi tehnologii, ingineria genetică.

Vitaminele

• Vitaminele sunt compuşi organici necesari în cantităţi mici unei bune funcţionări a organismelor vii. Vitaminele intervin în procesele biochimice care asigură creşterea, dezvoltarea şi reproducerea tuturor vieţuitoarelor. Unele vitamine îndeplinesc funcţia de coenzimă. Vitaminele exercită şi un rol coordonator, integrator şi regulator la nivelul întregului organism.

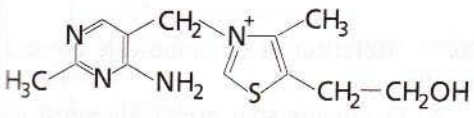
• În alimente, se găsesc compuşi organici apropiaţi structural cu unele vitamine care, în organismele animale, se transformă pe baza unor reacţii simple în vitamine propriu-zise. Aceşti precursori imediaţi ai vitaminelor se numesc provitamine.

• O clasificare a vitaminelor ţine seama de solubilitatea lor:

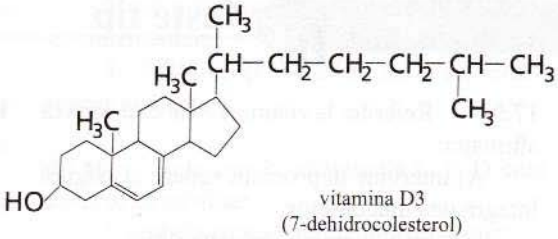
- **vitamine hidrosolubile**, vitamine solubile în apă, ex: B1, B2, C;
- **vitamine liposolubile**, vitamine solubile în grăsimi, ex: A, D, E.

• Lipsa parţială sau totală a unei vitamine din alimentaţie duce la apariţia unor simptome caracteristice în raport cu fiecare vitamină şi chiar până la tulburări de funcţionare a unor organe, aparate sau sisteme ale organismelor vii.

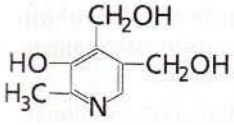
Exemple:



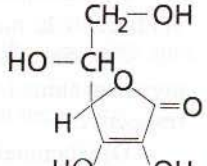
vitamina B1 (tiamina)



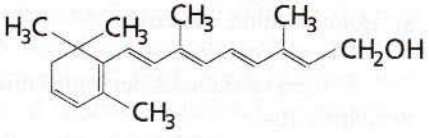
vitamina D3 (7-dehidrocolesterol)



vitamina B6 (piridoxol)



vitamina C (acid ascorbic)



vitamina A2 (3-dehidroretinol)

17.1. Folosind formulele plane ale vitaminelor de la pagina 277, să se determine:

a) formula moleculară și formula brută a vitaminei C;

b) masa de vitamină C care conține 4,8 g de oxigen;

c) procentul masic de azot din vitamina B6;

d) formula moleculară și nesaturarea echivalentă a vitaminei D3;

e) numărul de electroni π din 14,2 g de vitamină A2.

17.2. Se consideră nucleozida A formată din timină și deoxiriboză, componentă a ADN-ului.

a) Să se scrie formula structurală și formula moleculară a acestei nucleozide.

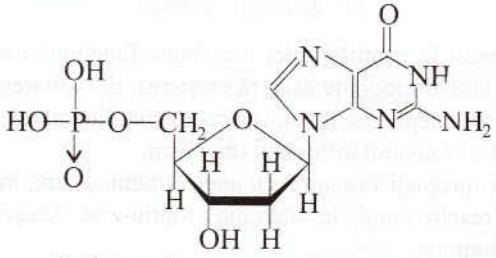
b) Să se determine nesaturarea echivalentă și conținutul în azot, procente de masă, pentru nucleozida A.

c) Să se scrie formula structurală a mononucleotidei B corespunzătoare nucleozidei A.

d) Să se calculeze masa de oxigen care se află în 64,4 g de nucleotidă B.

Teste tip A

17.3. Se consideră compusul organic A cu structura:



Referitor la compusul A sunt corecte afirmațiile:

A) este o nucleotidă specifică ADN-ului;

B) are NE = 7;

C) este o nucleotidă specifică ARN-ului;

D) este o mononucleotidă ce provine de la o bază pirimidinică;

E) citozina este baza complementară bazei azotate din compusul A.

17.4. Referitor la vitamina C sunt corecte afirmațiile:

A) este o vitamină hidrosolubilă;

B) lipsa vitaminei C din alimentația omului produce boala numită scorbut;

C) se găsește în cantități mari în tărâța cerealelor și în drojdia de bere;

D) mărește rezistența organismului la infecții;

E) este o vitamină liposolubilă.

Teste tip B

17.5. Referitor la vitamina A nu este corectă afirmația:

A) intervine în procesul vederii și asigură integritatea mucoaselor;

B) este o vitamină liposolubilă;

C) se găsește în cantitate mai mare în fructe și legume (cătină, morcovi);

D) este vitamina antirahitică;

E) lipsa vitaminei A determină diminuarea acuității vizuale.

17.6. Referitor la vitamine este corectă afirmația:

A) vitaminele sunt principala sursă de energie a organismului viu;

B) vitaminele sunt necesare unui organism viu în cantități mari;

C) toate vitaminele necesare unui organism animal sunt sintetizate de organismul respectiv;

D) vitaminele exercită un rol coordonator, integrator și reglator la nivelul întregului

organism;

E) lipsa unei vitamine din alimentație nu are nici un efect asupra sănătății.

17.7. Referitor la timină este corectă afirmația:

A) este o bază purinică;

B) se găsește în constituția ARN-ului;

C) intră în constituția ADN-ului și formează cu adenina o pereche de baze complementare;

D) un rest de timină se asociază cu un rest de bază complementară ei prin trei legături de hidrogen;

E) este o mononucleotidă.

17.8. Referitor la ADN nu este corectă afirmația:

A) are în constituția sa bazele azotate: adenină, guanină, citozină și timină;

B) are structură bicatenară;

C) are în constituția sa β-D-ribofuranoză;

D) ADN-ul este sediul informației genetice;

E) pentru ADN, perechile de baze complementare sunt: adenină - timină și guanină - citozină.

17.9. Numărul de atomi din molecula adeninei este:

A) 15; B) 16; C) 13;

D) 18; E) 14.

17.10. În molecula guaninei se află același număr de atomi de azot ca în molecula:

A) timinei; B) citozinei;

C) uracilului; D) adeninei;

E) nicio variantă corectă.

17.11. Baza azotată cu compoziția procentuală de masă: 43,24%C, 4,5%H, 37,83%N, 14,14%O și M = 111 este:

A) adenină;

B) guanină;

C) citozină;

D) uracil;

E) timină.

Teste tip

17.12. Referitor la ADN sunt corecte afirmațiile:

1. este o polinucleotidă;
2. pentoza din ADN este deoxiriboza;
3. nu conține resturi de uracil;
4. nu conține resturi de acid fosforic.

17.13. Referitor la uracil și timină sunt corecte afirmațiile:

1. sunt baze pirimidinice;
2. se află ambele în constituția aceluiași acid nucleic;
3. au NE=4;
4. au în moleculă un număr diferit de atomi de oxigen.

17.14. Referitor la adenină și guanină sunt corecte afirmațiile:

1. sunt baze complementare;
2. sunt baze purinice;
3. sunt substanțe izomere;
4. au aceeași NE.

17.15. Referitor la acizii nucleici sunt corecte afirmațiile:

1. codonilor din ADN le corespund codoni de baze complementare în ARN;
2. în structura acizilor nucleici apare o singură monozaharidă;
3. nu prezintă aceleași perechi de baze complementare;
4. ADN-ul și ARN-ul au o structură monocatenară.

17.16. Referitor la vitaminele C și D sunt corecte afirmațiile:

1. ambele sunt vitamine hidrosolubile;
2. ambele sunt vitamine liposolubile;
3. vitamina C este antirahitică și vitamina D este antiscorbutică;
4. vitamina C se găsește în cantitate mare în fructe și legume, vitamina D se găsește în untura de pește, unt, lactate.

18 Compuși organici de sinteză

Săpunuri

• Amestecul de săruri de sodiu ale acizilor grași (C_{12}—C_{18}), obținut prin hidroliză bazică a grăsimilor, reprezintă săpunul (vezi capitolul 14). În soluție apoasă diluată, săpunul este ionizat.

$$R—COONa \rightleftharpoons R—COO^- + Na^+$$

Anionul carboxilat ($R—COO^-$) prezintă în molecule două părți distincte:

- radicalul hidrocarbonat (R—), cu număr mare de atomi de carbon, nepolar, reprezintă grupa hidrofobă (fără afinitate față de apă);

- grupa carboxilat ($—COO^-$), care poate realiza legături de hidrogen cu apa, reprezintă grupa hidrolifă (cu afinitate față de apă).

• Existența în molecula săpunului a acestor două părți cu afinitate diferită față de apă, determină proprietatea săpunului de a spăla. Când moleculele de săpun vin în contact cu murdăria, formată în special din substanțe insolubile în apă (de exemplu, grăsimi), se orientează cu grupa hidrofobă spre substanța insolubilă în apă și cu grupa hidrofilă spre apă. În acest mod substanța insolubilă este divizată în particule foarte mici, care, înconjurate de moleculele de săpun, formează agregate numite micele. Acestea trec în apă formând o emulsie relativ stabilă.

• Sărurile de calciu și de magneziu ale acizilor grași, numite și săpun de calciu și săpun de magneziu, sunt insolubile în apă. La dizolvarea săpunului de sodiu în apa dură, adică în apa care conține ioni Ca^{2+} și Mg^{2+} în cantitate mai mare, precipită săpunurile de calciu și magneziu.

$$2R—COO^- + Ca^{2+} \rightarrow (R—COO)_2Ca$$

$$2R—COO^- + Mg^{2+} \rightarrow (R—COO)_2Mg$$

În felul acesta, agentul de spălare ($R—COO^-$) este îndepărtat în mare parte din soluție și crește cantitatea de săpun consumată, iar săpunurile precipitate se depun pe țesături îmbâcsindu-le. Din aceste motive, scade eficiența spălării. Pentru a evita aceste neajunsuri, apele dure sunt supuse unui proces de dedurizare prin fierbere și prin tratare cu sodă de rufe (Na_2CO_3) sau cu alți agenți de dedurizare.

$$Ca(HCO_3)_2 \xrightarrow{(t°C)} CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 \xrightarrow{(t°C)} MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3$$

$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow MgCO_3$$

Detergenți

• Detergenții sunt produși organici de sinteză care au ca și săpunurile o catenă lungă (C_{12}—C_{18}) hidrofobă și o grupă hidrofilă.

După natura grupei hidrofile, se disting trei clase mai importante de detergenți: anionici, cationici, neionici.

• În **detergenții anionici**, grupa hidrofilă este un ion negativ ($—O—SO_3^-$, $—SO_3^-$). Cei mai utilizați detergenți anionici sunt:

- sărurile de sodiu ale suflaţilor acizi de alchil ($CH_3—(CH_2)_n—OSO_3^-Na^+$);
- sărurile de sodiu ale acizilor alchilsulfonici ($CH_3—(CH_2)_n—SO_3^-Na^+$);
- sărurile de sodiu ale acizilor alchil - aril - sulfonici (C_nH_{2n+1}—C$_6$H$_4$—$SO_3^-Na^+$).

Sulfaţii acizi de alchil (R—OSO_3H) şi acizii sulfonici (R—SO_3H) sunt acizi tari, iar sărurile lor de calciu şi magneziu sunt solubile în apă şi de aceea aceşti detergenţi pot fi utilizaţi în soluţii acide şi în ape dure.

Sărurile de sodiu ale sulfaţilor acizi de alchil se obţin din alcanii superiori din petrol conform schemei generale:

$$CH_3—(CH_2)_n—CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{(acid boric)}} CH_3—(CH_2)_n—CH_2—OH \xrightarrow{+SO_3}$$

$$\rightarrow CH_3—(CH_2)_n—CH_2—O—SO_3H \xrightarrow[-H_2O]{+NaOH} CH_3—(CH_2)_n—CH_2—O—SO_3Na$$

• **Detergenţii cationici** conţin o grupă cuaternară de amoniu la capătul unei catene alcanice lungi şi au formula generală: R—$NR_3'^+X^-$, unde R este un radical alchil superior (C_{12}—C_{18}), iar R' este un radical alchil inferior (—CH_3, —C_2H_5).

Exemplu: $CH_3—(CH_2)_{17}—N(C_2H_5)_3^+Cl^-$ (clorură de trietil - octadecilamoniu)

Detergenţii cationici sunt dezinfectanţi foarte eficienţi, deoarece coagulează proteinele din bacterii.

• **Detergenţii neionici** sunt polieteri cu formula generală:

$CH_3—(CH_2)_n—O—(CH_2—CH_2—O)_m—H$ unde n = 12 - 18 şi m≈10.

Grupa hidrofilă este grupa polieterică neionică —O—$(CH_2—CH_2—O)_m$—H.

Neavând sarcină electrică, aceşti detergenţi pot fi folosiţi atât în ape dure cât şi în ape acide sau bazice.

Alcoolii graşi polietoxilaţi se obţin din alcanii superiori din petrol conform schemei generale:

$$CH_3—(CH_2)_n—CH_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{(acid boric)}} CH_3—(CH_2)_n—CH_2—OH \xrightarrow[(170°C,\ cat.)]{+10CH_2—CH_2} \rightarrow CH_3—(CH_2)_n—CH_2—O—(CH_2—CH_2—O)_{10}—H$$

• Săpunurile şi detergenţii modifică tensiunea superficială a apei şi se numesc substanţe tensioactive sau agenţi de suprafaţă.

• Substanţele organice care au catene liniare, neramificate, sunt degradate de enzimele produse de unele microorganisme din natură la produşi nepoluanţi şi sunt substanţe biodegradabile.

Fibre naturale, artificiale şi sintetice

• Articolele de îmbrăcăminte şi multe alte obiecte sunt confecţionate din ţesături sau tricotaje obţinute din diferite fire care, la rândul lor, se obţin din fibre prin toarcere.

• Indiferent de natura lor, fibrele au câteva aspecte structurale şi câteva proprietăţi comune. Fibrele sunt alcătuite din macromolecule mari cu structură filiformă, orientate paralel şi asociate între ele prin interacţiuni intermoleculare. Fibrele trebuie să fie rezistente la purtare, la spălare, la acţiunea luminii, căldurii şi trebuie să poată fi colorate. Fibrele destinate unor articole de îmbrăcăminte trebuie să fie hidroscopice, adică să absoarbă umiditatea.

• **Fibrele naturale** au drept componentă principală fie celuloza (fibre de bumbac, in, cânepă etc.), fie o proteină insolubilă (keratina din lână, fibronia din mătasea naturală).

Macromoleculele de celuloză din plantele textile sunt lungi şi sunt asociate printr-un

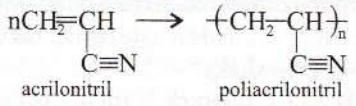
număr mare de legături de hidrogen, conducând la fire rezistente. Sunt fibre hidroscopice (vezi capitolul 16).

Macromoleculele proteice din lână sau mătase naturală au un aranjament pliat și sunt asociate între ele, în special, prin legături de hidrogen. Sunt fibre hidroscopice (vezi capitolul 15).

• **Fibrele artificiale** se obțin prin prelucrarea celulozei separate din lemn, paie, stuf etc. Această celuloză are macromolecule mai scurte decât celuloza din plantele textile și nu poate fi prelucrată direct în fire. În mătasea acetat, o parte din grupele —OH din celuloză sunt esterificate și, de aceea, mătasea acetat este mai puțin hidroscopică decât mătasea vâscoză sau celofibra, care sunt formate din celuloză (vezi pag. 267).

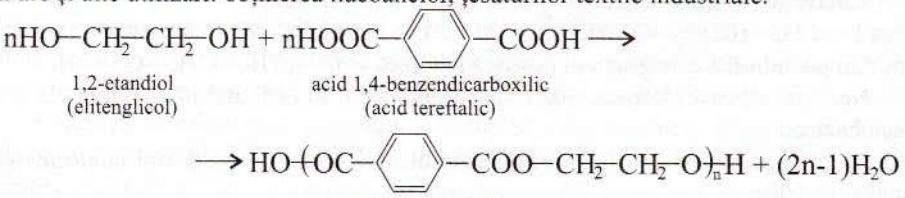
• **Fibrele sintetice** sunt formate din compuși macromoleculari obținuți în urma unui proces de polimerizare sau policondensare.

Fibrele acrilice se obțin din poliacrilonitril (PNA). Aceste fibre prezintă rezistență mare la purtare, elasticitate, rezistență la produse chimice și un tușeu plăcut. Nu sunt hidroscopice.



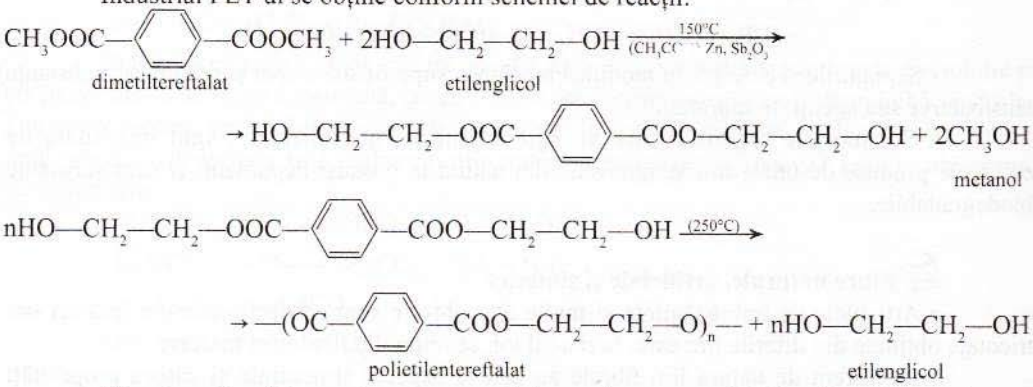
acrilonitril — poliacrilonitril

Polietilentereftalatul (PET) este un poliester. Fibrele obținute din acest compus macromolecular sunt foarte rezistente și sunt utilizate în industria textilă ca înlocuitor al lânii. PET-ul are și alte utilizări: obținerea flacoanelor, țesăturilor textile industriale.



1,2-etandiol (elitenglicol) — acid 1,4-benzendicarboxilic (acid tereftalic) — polietilentereftalat

Industrial PET-ul se obține conform schemei de reacții:



dimetiltereftalat — etilenglicol — metanol — polietilentereftalat — etilenglicol

Fibrele poliamidice sunt cunoscute sub denumirea comercială de nailon. Au o rezistență mecanică mare și sunt utilizate în industria ușoară la obținerea țesăturilor, a tricotajelor și, mai ales, a ciorapilor de damă. Datorită rezistenței foarte bune sunt utilizate și în alte domenii: la fabricarea corzilor, a cordului pentru anvelope, a plaselor etc.

Nailon 6-6 se obține prin policondensarea acidului hexandioic (acid adipic) cu 1,6-hexandiamină (hexametilendiamină), conform reacției:

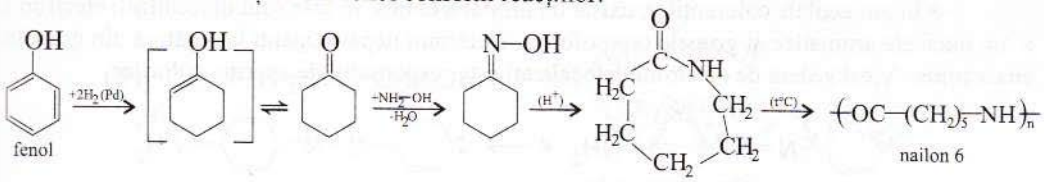
$$nHOOC{-}(CH_2)_4{-}COOH + nH_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2 \xrightarrow{(t°C)}$$

acid adipic — hexametilendiamină

$$\rightarrow HO{-}(CO{-}(CH_2)_4{-}CO{-}NH{-}(CH_2)_6{-}NH)_n{-}H + (2n-1)H_2O$$

nailon 6-6

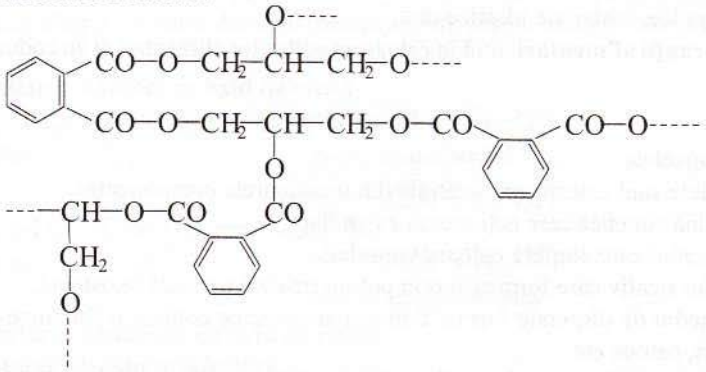
Nailon 6 se obţine din fenol conform reacţiilor:



fenol — ε - coprolactamă — nailon 6

Răşini poliesterice

Răşinile sunt compuşi macromoleculari cu structură tridimensională. Răşinile poliesterice se obţin în urma unor reacţii de policondensare între acizi dicarboxilici sau anhidridele lor (acid ftalic sau anhidridă ftalică, acid maleic sau anhidridă maleică, acid izoftalic, acid tereftalic) şi polioli (etandiol, 1,2-propandiol, glicerol etc.). Uneori în cursul procesului de policondensare se adaugă şi uleiuri sicative sau alte răşini naturale sau sintetice pentru a mări rezistenţa produsului finit. Răşinile obţinute din acid ftalic sau anhidridă ftalică şi glicerină se numesc gliptali şi au structuri tridimensionale de forma:



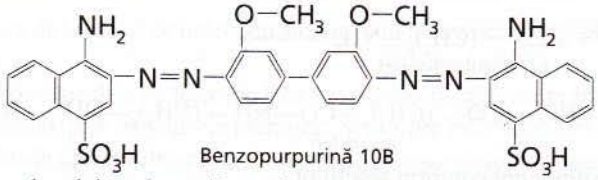
În funcţie de compoziţia şi proprietăţile lor, răşinile poliesterice, numite răşini alchidice, au diferite utilizări: la fabricarea lacurilor şi a vopselelor, a cernelurilor tipografice, a materialelor plastice armate etc.

Coloranţi

• Un colorant are următoarea structură:

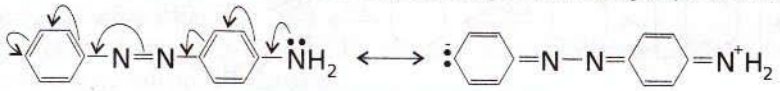
- un schelet format din nuclee aromatice;
- una sau mai multe grupe cromofore (grupe aducătoare de culoare, ex.: —N=N—, $—NO_2$);
- una sau mai multe grupe auxocrome (grupe care au rolul de a întări culoarea şi de a favoriza fixarea colorantului pe diferite materiale, ex. $—NH_2$, – O—CH_3, —OH);
- una sau mai multe grupe solubilizante, în cazul coloranţilor solubili în apă (ex.: $—SO_3H$).

Exemplu:



Benzopurpurină 10B

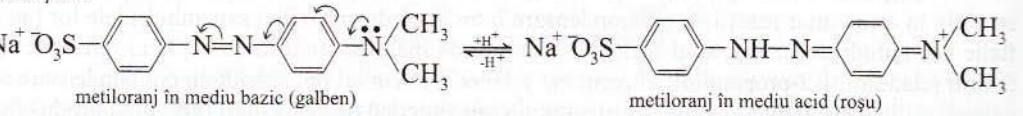
• În moleculele coloranților, există un orbital π extins în care sunt delocalizați electronii π din nucleele aromatice și grupele cromofore și electronii neparticipanți la legătură din grupele auxocrome. Acest sistem de electroni delocalizați este responsabil de apariția culorilor.



p-aminoazobenzen (galben de anilină)

În unele cazuri, delocalizările acestor electroni depind de caracterul acido - bazic al soluției.

Exemplu:



metiloranj în mediu bazic (galben) — metiloranj în mediu acid (roșu)

• Coloranții sunt folosiți în cele mai variate domenii, pentru colorarea celor mai diverse materiale: fibre textile, piele, cauciuc, blănuri, alimente, produse cosmetice, lacuri și cerneluri, materiale fotografice, materiale plastice etc.

• **Coloranții alimentari** intră în categoria aditivilor alimentari și au coduri cuprinse între E_{100} - E_{182}.

Vopselele

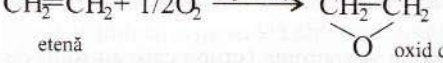
Vopselele sunt amestecuri alcătuite din următoarele componente:

- o rășină sintetică care acționează ca un liant;
- pigmentul care conferă culoare vopselei;
- un ulei sicativ care formează prin polimerizare o peliculă rezistentă;
- un mediu de dispersie format dintr-un amestec ce conține o fracțiune de la distilarea petrolului, esteri, cetone etc.

Substanțele solide sunt foarte fin măcinate și bine amestecate cu ceilalți ingredienți. La uscarea vopselei, are loc un proces de polimerizare cu formarea unei pelicule aderente la suprafața vopsită și care înglobează particulele fine de pigment.

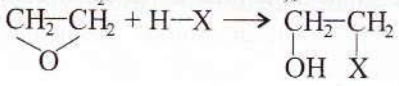
Compuși organici polietoxilați

• Oxidul de etenă se obține industrial prin oxidarea etenei cu O_2, la 250 - 400°C în prezență de Ag drept catalizator.



etenă — oxid de etenă

Legătura C—O din oxidul de etenă se desface ușor sub influența mai multor reactanți (H_2O, NH_3, R—OH, Ar—OH, R—NH_2, R—COOH etc.), conform schemei generale:



În aceste reacţii, se introduce grupa etoxi (—CH_2—CH_2—O—) într-o moleculă şi se formează noi legături C—O sau N—O. Aceste reacţii se numesc reacţii de etoxilare sau polietoxilare dacă se introduc într-o moleculă mai multe grupe etoxi şi sunt considerate reacţii de alchilare.

• Alchilarea amoniacului cu oxid de etenă

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} + NH_3 \longrightarrow NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

monoetanolamină

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} + NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \longrightarrow NH\begin{matrix}\diagup CH_2{-}CH_2{-}OH \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}OH\end{matrix}$$

dietanolamină

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} + NH\begin{matrix}\diagup CH_2{-}CH_2{-}OH \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}OH\end{matrix} \longrightarrow N\begin{matrix}\diagup CH_2{-}CH_2{-}OH \\ -CH_2{-}CH_2{-}OH \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}OH\end{matrix}$$

trietanolamină

Compoziţia amestecului de reacţie depinde de raportul molar dintre oxidul de etenă şi amoniac.

Etanolaminele sunt utilizate în industria medicamentelor şi a cosmeticelor. Sărurile trietanolaminei cu acizii graşi:

$$CH_3{-}(CH_2)_n{-}COO^{-}\,{}^{+}NH(CH_2{-}CH_2{-}OH)_3$$

sunt utilizate ca emultagori în multe domenii (pentru uleiuri, pentru lacuri, pentru produse cosmetice etc.).

• Alchilarea anilinei cu oxid de etenă

$$C_6H_5{-}NH_2 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

anilină — N-(2-hidroxietil)anilină

$$C_6H_5{-}NH_2 + 2\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow C_6H_5{-}N\begin{matrix}\diagup CH_2{-}CH_2{-}OH \\ \diagdown CH_2{-}CH_2{-}OH\end{matrix}$$

anilină

N,N-di(2-hidroxietil)anilină

• Alchilarea alcoolilor cu oxid de etenă

Etoxilarea alcoolilor inferiori

$$\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} + R{-}OH \longrightarrow R{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

Condiţii:
- temperatură 150°C;
- presiune 17-18 atm.

Oxidul de etenă reacţionează cu alcoolii inferiori, conducând la monoeteri al glicolului ($HO{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}R$), numiţi tehnic celosolvi, sau monoeteri ai dietilenglicolului ($HO{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}R$), numiţi tehnic carbitoli.

Exemplu: $CH_3{-}CH_2{-}OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$

eter monoetilic al glicolului (celosolv)

$$CH_3{-}CH_2{-}OH + 2\underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

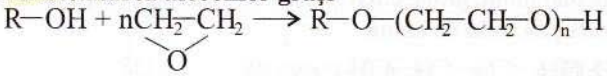
eter monoetilic al dietilenglicolului (carbitol)

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow HO{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

dietilenglicol

Celosolvii și carbitolii sunt solvenți foarte buni, fiind folosiți în industria de lacuri și vopsele, în special lacuri pe bază de nitroceluloză, în industria textilă, în cosmetică etc.

Polietoxilarea alcoolilor grași

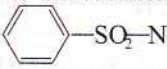


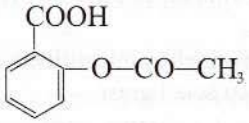
Condiții:
- temperatură 170°C;
- presiune 3,5 atm.

Alcoolii grași polietoxilați, numiți alchilpoliglicoeteri, au diferite utilizări în funcție de gradul de polietoxilare: emulgatori, detergenți neionici, agenți de umectare, agenți de dispersie etc. (vezi pag. 281).

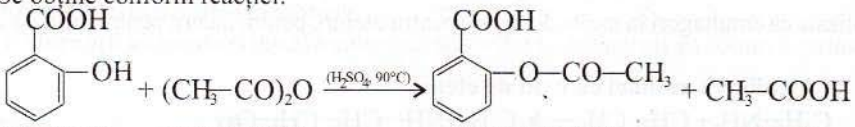
Medicamente

• Medicamentele sunt preparate izolate din surse naturale vegetale sau animale sau obținute prin sinteză, folosite la tratarea, ameliorarea sau profilaxia bolilor.

• **Sulfamidele** sunt medicamente antibacteriene care au ca nucleu de bază p-amino-benzensulfonamida, cu structura: 

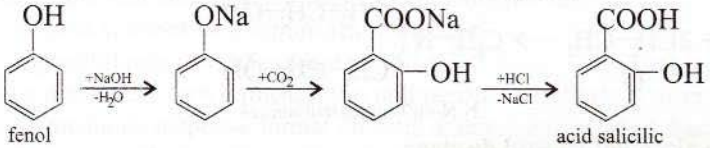
• **Aspirina** este acidul acetilsalicilic cu formula: 

Se obține conform reacției:



acid salicilic — anhidridă acetică — acid acetilsalicilic — acid acetic

Acidul salicilic se obține din fenol conform reacțiilor:



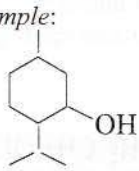
fenol — acid salicilic

Aspirina are acțiune analgezică (calmează durerile), antiinflamatoare și antipiretică (scade temperatura).

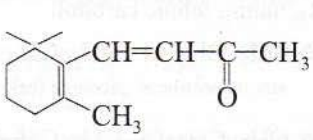
Esențe

• Esențele sunt amestecuri de compuși organici cu miros plăcut: eteri, esteri, alcooli, aldehide, cetone etc.

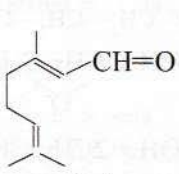
Exemple:



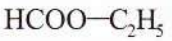
mentol (ulei de mentă)



ianonă (ulei de violete)



citral (ulei de lămâie)



formiat de etil (esență de rom)

• Esențele pot fi naturale sau de sinteză și se utilizează ca: arome în industria alimentară, la parfumarea multor produse (cosmetice, săpunuri, detergenți).

PROBLEME

18.1. Se consideră detergentul anionic A cu formula generală:

$$CH_3—(CH_2)_n—O—SO_3Na$$

care conţine 8,6% S.

a) Să se determine formula moleculară a detergentului A.

b) Să se calculeze masa de detergent A care conţine $650,376 \cdot 10^{23}$ atomi de carbon.

c) Să se calculeze masa de n-alcan necesară obţinerii a 1860 kg de detergent A, dacă randamentul global al procesului este de 80%.

d) Să se calculeze masa de detergent granulat care se poate fabrica din 372 kg de compus A, dacă produsul comercial conţine 30% detergent anionic A.

18.2. Se consideră detergentul neionic A cu formula generală:

$$CH_3—(CH_2)_x—O—(CH_2—CH_2—O)_y—H$$

a) Să se determine formula plană a detergentului A, ştiind că $x = y + 5$ şi că masa atomilor de carbon dintr-un mol de detergent A este 432 g.

b) Să se calculeze masa de detergent A ce se poate obţine din 113 kg de n-alcan, dacă randamentul procesului de oxidare este 80%, iar randamentul procesului de etoxilare 95%.

c) Să se calculeze masa de oxid de etenă consumată în proces, considerând datele de la punctul b.

d) Să se calculeze volumul (c.n.) de etenă necesar obţinerii cantităţii de oxid de etenă de la punctul c, considerând reacţia totală.

18.3. Despre un săpun de sodiu se cunosc următoarele informaţii:

- este format din sărurile de sodiu A şi B a doi acizi graşi naturali;
- compusul A este de forma

$$CH_3—(CH_2)_x—CH=CH—(CH_2)_x—COONa$$

şi are molecula formată din 54 de atomi;

- compusul B este de forma

$$CH_3—(CH_2)_y—COONa$$

şi conţine 7,516% sodiu, procente de masă;

- în săpunul considerat, raportul molar A:B=1:2.

a) Să se identifice compuşii organici A şi B.

b) Să se precizeze numărul de trigliceride mixte, inclusiv stereoizomeri, din care poate fi formată grăsimea ce dă prin hidroliză bazică săpunul considerat.

c) Să se calculeze masa de grăsime necesară obţinerii a 366,4 kg de săpun, dacă randamentul saponificării este 85%.

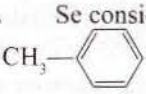
18.4. Prin esterificare cu un acid gras saturat A şi transformarea într-o trigliceridă simplă B, masa moleculară a glicerinei creşte cu 776,08%.

a) Să se identifice acidul gras A şi trigliceridă B.

b) Să se calculeze masa de acid A care conţine aceeaşi cantitate de oxigen ca şi 161,2g de trigliceridă B.

c) Să se calculeze masa de săpun, ce conţine 10% apă, care se poate obţine prin saponificare cu NaOH din 403 kg de trigliceridă B, dacă randamentul procesului este de 85%.

18.5. Se consideră schema de reacţii:



$$\xrightarrow[-2H_2O]{+3O_2(V_2O_5,t°C)} a$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{+1/2O_2(Ag,250°C)} b \xrightarrow{+H_2O} c$$

$$na + nc \rightarrow d + (2n-1)H_2O$$

a) Să se identifice compuşii organici din schemă şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Să se calculeze masa de compus d obţinută din 554,5 kg de p-xilen, de puritate 95,58%, dacă randamentul global al transformărilor este de 80%.

c) Să se calculeze gradul de policondensare, dacă masa moleculară a compusului d este M=3840, considerând compusul d de forma $—(x)_n—$.

18.6. Se consideră fibra poliamidică nailon 6.

a) Să se determine masa moleculară a poliamidei, dacă gradul de policondensare este 190.

b) Să se calculeze masa de fenol tehnic de puritate 94% din care se obțin 226 kg de nailon 6, dacă randamentul global al transformărilor este de 75%.

c) Să se calculeze conținutul în azot, procente de masă, al poliamidei.

18.7. O fibră poliamidică A, care conține 12 atomi de carbon în fiecare unitate structurală, are compoziția procentuală de masă: 63,716% C, 9,734% H, 14,159% O și 12,389% N.

a) Să se identifice poliamida A.

b) Să se determine gradul de policondensare, dacă într-un mol de poliamidă se află 3080 g azot.

c) Să se calculeze masa de poliamidă A care se poate obține din 100 kg de acid adipic, cu un randament de 73%.

18.8. Un polimer vinilic A, cu compoziția procentuală de masă: 67,92% C, 5,66% H și 26,41% N, se obține din metan și amoniac și se utilizează la obținerea unor fibre sintetice care înlocuiesc lâna.

a) Să se identifice polimerul A.

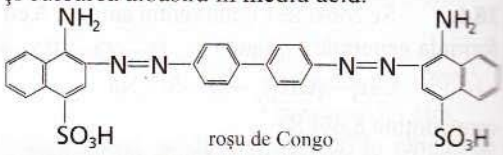
b) Să se calculeze volumele (c.n.) de CH_4 și de NH_3 necesare obținerii a 265 kg de polimer A, dacă randamentul global al proceselor a fost de 80%.

c) Să se determine gradul de polimerizare al polimerului A, știind că într-o macromoleculă de A se află 2800 electroni π.

d) Să se determine numărul de macromolecule din 2968 g de polimer A, considerând gradul de polimerizare de la punctul c.

18.9. Prin policondensarea glicerinei cu acid o-ftalic rezultă compuși macromoleculari numiți gliptali. Să se calculeze cantitatea de gliptali obținută pornind de la 1,84 kg de glicerină și știind că 9 dintre 225 grupe hidroxil rămân neesterificate.

18.10. Roșu de Congo (A) este un colorant azoic utilizat la vopsirea fibrelor vegetale (bumbac, in, cânepă) și ca indicator în chimia analitică, având culoarea roșie în mediu bazic și culoarea albastră în mediu acid.



roșu de Congo

a) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate obține colorantul A folosind ca materii prime naftalină și p,p'-diaminobifenil.

b) Să se identifice grupele cromofore, grupele auxocrome și grupele solubilizante din molecula colorantului A.

c) Să se calculeze numărul de electroni π ce pot fi delocalizați în orbitalul π extins din 6,28g de colorant A.

d) Să se calculeze conținutul în azot, procente de masă, al colorantului A.

e) Să se determine raportul dintre numărul de atomi de carbon terțiari și numărului de atomi de carbon cuaternari din molecula colorantului A.

18.11. Se obține acid acetilsalicilic folosind ca materii prime organice fenolul și anhidrida acetică (sinteza Kolbe).

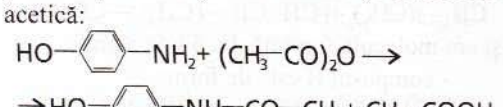
a) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice implicate în această sinteză.

b) Să se calculeze numărul de pastile de acid acetilsalicilic ce se pot obține din 50 kg de fenol, dacă randamentul global al procesului este 94% și o pastilă conține 500 mg de acid acetilsalicilic.

c) Să se determine NE a acidului acetilsalicilic.

d) Să se calculeze masa de acid acetilsalicilic care conține aceeași cantitate de oxigen ca și 828mg de acid salicilic.

18.12. Paracetamolul sau N-(p-hidroxifenil)-acetamida are acțiune analgezică și antipiretică și se obține din p-aminofenol și anhidridă acetică:



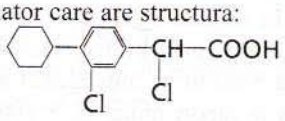
a) Să se calculeze masa de paracetamol care se poate obține ultilizând aceeași cantitate

de anhidridă acetică ca aceea consumată pentru obținerea a 126 kg de aspirină, considerând reacțiile totale.

b) Să se determine numărul de electroni neparticipanți la legătură din 45,3 g de paracetamol.

c) Să se calculeze raportul de masă C:H:N:O din paracetamol.

18.13. Fencloracul este un medicament antiinflamator care are structura:



a) Să se propună o metodă de sinteză a acestui medicament pornind de la benzen.

b) Să se determine raportul atomic $C_p:C_s:C_t:C_c$ din molecula fencloracului.

c) Să se calculeze masa de compus organic care se poate obține prin tratarea cu soluție apoasă de NaOH a unei probe de fenclorac cu masa de 143,5 g.

Teste tip A

18.14. Se consideră substanțele tensioactive cu următoarele structuri:

$CH_3—(CH_2)_n—O—SO_3Na$ (A)

$CH_3—(CH_2)_n—O—(CH_2—CH_2—O)_m—H$ (B)

$CH_3—(CH_2)_n—COONa$ (C)

Referitor la aceste substanțe sunt corecte afirmațiile:

A) toate sunt detergenți anionici;

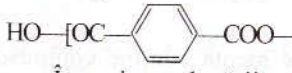
B) compușii cu structură A sunt detergenți anionici, cei cu structura B sunt detergenți neionici, iar cei cu structura C sunt săpunuri;

C) pentru toate, n poate avea valori între 12 și 18;

D) toate sunt substanțe biodegradabile;

E) pentru toate, se utilizează în procesul de obținere NaOH.

18.15. Se consideră polietilentereftalatul cu formula generală:



În vederea dozării grupelor funcționale terminale, s-a stabilit că o probă din acest polimer cu masa de 4,626 g ar reacționa cu 57,5 mg de sodiu de puritate 80%. Sunt corecte afirmațiile:

A) gradul de policondensare al poliesterului este 24;

B) conținutul în oxigen, procente de masă, al poliesterului este 33,549%;

C) o macromoleculă de poliester conține 96 de atomi de carbon primari;

D) fibra obținută din acest poliester este mai puțin hidroscopică decât lâna;

E) fibra obținută din acest poliester este un înlocuitor al lânii în industria stofelor.

18.16. Referitor la acidul acetilsalicilic (A) și paracetamol (B) sunt corecte afirmațiile (vezi pag. 288).

A) A și B au aceeași NE;

B) A și B au în moleculă același număr de atomi de carbon primari;

C) A și B au acțiune analgezică și antipiretică;

D) și A și B formează prin hidroliză în mediu acid doi compuși organici care reacționează cu NaOH;

E) în procesul de obținere a fiecăruia dintre ei se utilizează anhidrida acetică;

F) A și B pot fi considerați derivați funcționali ai acidului acetic.

B Teste tip

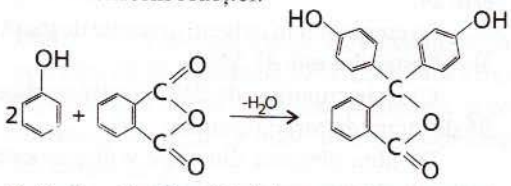
18.17. Un detergent de tip alchil-aril-sulfonat de sodiu cu catenă laterală liniară conține 9,1954% S. Raportul atomic $C_p:C_s:C_t:C_c$ din molecula detergentului este:

A) 1:11:5:1; D) 1:12:6:1;
B) 1:12:5:1; E) 1:11:5:2.
C) 2:11:5:1;

18.18. Numărul de moli de hidroxid de sodiu consumați la hidroliza unui mol de aspirină este:

A) 1; B) 2; C) 3;
D) 4; E) 5.

18.19. Fenolftaleina, indicator acido - bazic, se obține prin condensarea fenolului cu anhidrida ftalică conform reacției:



Referitor la fenolftaleină nu este corectă afirmația:

A) în mediu acid este incoloră;
B) în mediu bazic este roșie;
C) conține un singur atom de carbon primar;
D) în mediu bazic formează un anion;
E) conține numai atomi de carbon hibridizați sp^2.

18.20. Industrial, alcoolii grași se obțin prin hidrogenarea acizilor superiori în anumite condiții de temperatură și presiune, pe catalizator de CuO și Cr_2O_3. Alcoolii grași sunt folosiți ca intermediari în sinteza detergenților biodegradabili. Dacă la obținerea a 1350 kg de alcool gras s-au consumat 224 m^3 (c.n.) de hidrogen, acidul gras folosit ca materie primă, este:

A) acid lauric; D) acid butiric;
B) acid dodecanoic; E) acid stearic.
C) acid palmitic;

18.21. Un detergent cationic de tip clorură de trimetil-alchil-amoniu conține 4,3818% N. Numărul de atomi de carbon din radicalul alchil este:

A) 12; B) 14; C) 15;
D) 16; E) 17.

18.22. În sinteza ε-caprolactamei se obține ciclohexanonă prin hidrogenarea fenolului. Știind că fenolul și hidrogenul se introduc în proces în raport molar de 1:100 și că doar 2,2% din hidrogen reacționează, raportul molar ciclohexanol : ciclohexanonă din amestecul rezultat din reacție este:

A) 2:3; B) 4:1; C) 1:1;
D) 1:4; E) 1:5.

18.23. O probă cu masă de 6,1074 g dintr-o poliamidă cu formula generală:

$HO[OC(CH_2)_4CONH(CH_2)_6NH]_nH$

consumă la dozarea grupelor carboxil terminale 0,03 g de soluție de NaOH de concentrație 40%. Gradul de policondensare al poliamidei este:

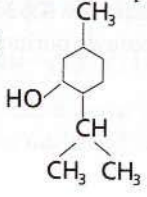
A) 100; B) 120; C) 80;
D) 110; E) 90.

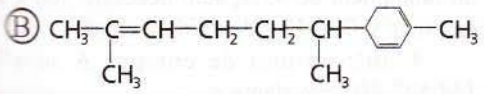
18.24. Se diazotează 4-amino-3-nitrotoluenul, iar compusul organic rezultat se cuplează cu acidul salicilic (acid 2-hidroxibenzencarboxilic). Știind că pentru obținerea a 361,2 kg de colorant s-au consumat 304 kg de 4-amino-3-nitrotoluen și că randamentul reacției de diazotare este 80%, randamentul reacției de cuplare este:

A) 80%; B) 75%; C) 90%;
D) 100%; E) 95%.

18.25. Uleiul de mentă conține compusul A, iar uleiul de ghimbir conține compusul B, compuși organiei cu mirosuri specifice.

A





Referitor la compuşii A şi B nu este corectă afirmaţia:

A) A este un alcool saturat secundar cu NE=1, iar B este o hidrocarbură nesaturată, cu NE=4;

B) B conţine de 2 ori mai mulţi atomi de carbon terţiari decât A;

C) prin hidrogenarea totală a lui B se formează un compus care are aceeaşi nesaturare echivalentă ca şi A;

D) A nu poate forma un compus nesaturat, iar B nu poate decolora soluţia de Br_2 în CCl_4.

Teste tip

18.26. Săpunurile pot fi:

1. sărurile acizilor dicarboxilici cu număr impar de atomi de carbon;
2. sărurile acidului butanoic cu metalele tranziţionale;
3. esterii acizilor graşi.
4. sărurile de K, Na, Ca, Mg, Al ale acizilor graşi C_{12}-C_{18}.

18.27. Se consideră substanţele tensioactive:

A) $CH_3—(CH_2)_{15}—O—SO_3Na$

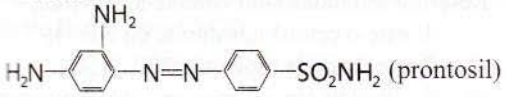
B) $CH_3—(CH_2)_{15}—COONa$

C) $CH_3—(CH_2)_{15}—O—(CH_2—CH_2—O)_{10}—H$

Sunt corecte afirmaţiile:

1. B se poate obţine prin hidroliza bazică a unui triacilglicerol;
2. A este un detergent anionic şi C este un detergent neionic;
3. toate sunt substanţe biodegradabile;
4. toate au în moleculă acelaşi număr de atomi de carbon.

18.28. Prontosilul roşu a fost primul medicament utillizat pentru tratarea infecţiilor bacteriene.



Referitor la prontosil sunt corecte afirmaţiile:

1. este o sulfamidă;
2. se poate obţine printr-o reacţie de cuplare;
3. raportul dintre numărul de electroni π şi numărul de electroni neparticipanţi la legătură din molecula prontosilului (legăturile sulf - oxigen sunt legături covalente coordinative) este 7:11;
4. conţine 24,05% N.

18.29. Referitor la coloranţi sunt corecte afirmaţiile:

1. au în moleculă grupe cromofore (—N=N—, —NO, $—NO_2$ etc.);
2. cromogenii sunt substanţe colorate, dar nu şi colorante;
3. grupele auxocrome au rolul de a intensifica culoarea cromogenului;
4. conţin întotdeauna în moleculă grupe solubilizante.

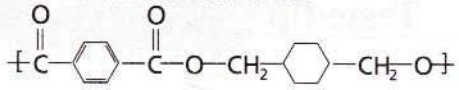
18.30. Kevlarul este un produs macromolecular obţinut prin plicondensarea acidului 1,4-benzendicarboxilic cu 1,4-diaminobenzen. Este un material mai rezistent şi mai uşor decât oţelul şi stabil la temperaturi foarte înalte. Este utilizat la fabricarea: căştilor şi vestelor antiglonţ, a pânzelor pentru ambarcaţiuni marine, a funiilor foarte rezistente, a costumelor de protecţie pentru pompieri etc. Referitor la Kevlar sunt corecte afirmaţiile:

1. este o poliamidă;
2. într-o unitate structurală sunt 28 de atomi;
3. rezistenţa deosebită este datorată multelor legături de hidrogen care se stabilesc între grupele >N—H şi >C=O din macromolecule paralele de polimer;
4. are raportul de masă C:N = 6:1.

18.31. Kodelul este o fibră sintetică obținută prin transesterificare din 1,4-benzendicarboxilat de dimetil și 1,4-di(hidroximetil)ciclohexan. Pentru un aspect mai moale, această fibră este amestecată cu lână sau bumbac.

Referitor la Kodel sunt corecte afirmațiile:

1. are unitatea structurală:

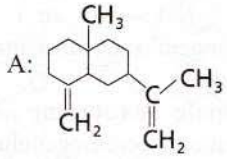


2. este un poliester;

3. prin amestecare cu lână sau bumbac este îmbunătățit caracterul hidroscopic;

4. numărul de perechi de electroni π dintr-o macromoleculă este egal cu nesaturarea echivalentă a polimerului.

18.32. Țelina conține un compus A cu structura:



Referitor la compusul A sunt corecte afirmațiile:

1. este un compus organic cu funcțiuni;

2. este o hidrocarbură nesaturată cu NE=4;

3. nu are atomi de carbon cuaternari în moleculă;

4. într-o moleculă de A, se află de 4 ori mai mulți atomi de carbon secundari decât atomi de carbon terțiari sau primari.

18.33. La prepararea cremelor în industria cosmetică se utilizează un compus organic A obținut prin alchilarea amoniacului cu oxid de etenă. Compusul A are compoziția procentuală de masă: 48,322% C, 10,067% H, 32,214% O, 9,395%N. Referitor la compusul A sunt corecte afirmațiile:

1. este trietanolamina;

2. are caracter slab bazic;

3. pentru a obține 745 g de compus A, cu un randament de 85%, sunt necesare 100 g de amoniac și 776,47 g de oxid de etenă;

4. într-un mol de compus A se află $144,528 \cdot 10^{23}$ covalențe σ.

18.34. Prin alchilarea anilinei cu oxid de etenă se pot obține compușii organici: N-(2-hidroxietil) anilina (A) și N,N-di(2-hidroxietil)-anilină (B). Referitor la compușii A și B sunt corecte afirmațiile:

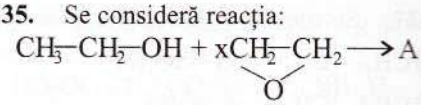
1. conținutul în azot, exprimat în procente de masă, al compusului A este mai mare decât cel al compusului B;

2. într-o moleculă de compus A se află același număr de atomi de carbon terțiari ca și într-o moleculă de compus B;

3. moleculele compușilor A și B se pot asocia între ele prin legături de hidrogen;

4. compușii A și B sunt baze puternice.

18.35. Se consideră reacția:



Referitor la compusul organic A, care conține 35,82% O, sunt corecte afirmațiile:

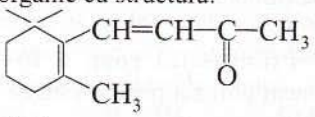
1. are formula molculară $C_4H_{10}O_2$;

2. are masa moleculară M=134;

3. se numește celosolv;

4. se utilizează ca solvent în industria de lacuri și vopsele.

18.36. În uleiul de violete se află ianona, un compus organic cu structura:



Referitor la ianonă sunt corecte afirmațiile:

1. este o cetonă nesaturată cu NE=4;

2. are formula moleculară $C_{13}H_{20}O$;

3. 1 mol de ianonă consumă la hidrogenare în prezență de Ni 3 moli de H_2;

4. are în moleculă un orbital π extins.

19 Analiza structurii compușilor organici

Analiza elementală calitativă

Prin analiza elementală calitativă se urmărește identificarea elementelor care compun o substanță organică. Substanța analizată este supusă unor transformări chimice din care rezultă compuși anorganici ușor de identificat.

1. Dezagregarea substanțelor organice cu sodiu metalic (metoda Lassaigne)

Principiul metodei

În urma reacției cu sodiu, azotul, sulful și halogenii din substanța organică analizată se transformă în: cianură de sodiu, sulfură de sodiu sau halogenuri de sodiu.

$$(C, H, O, N, S, X) \xrightarrow{(Na,\ \Delta)} NaCN + Na_2S + NaX + NaOH$$

unde X = F, Cl, Br, I.

Fiecare anion din compușii anorganici rezultați la mineralizarea substanței organice cu sodiu (CN^-, S^{2-}, X^-) poate fi identificat prin reacții specifice (vezi pag. 294, 297).

Modul de lucru

Într-un tubușor de combustie se introduce o cantitate mică de substanța organică și o cantitate dublă de sodiu metalic (curățat și uscat). Tubușorul se încălzește treptat la flacără începând de la partea superioară a tubului, apoi în zona cu substanța, pentru ca sodiu să nu reacționeze energic cu substanța organică. Se încălzește tubușorul până la roșu. Tubușorul se introduce într-un pahar Berzelius ce conține 20-25 mL de apă distilată. Tubușorul se sparge, iar paharul Berzelius se acoperă imediat cu o sticlă de ceas deoarece, uneori, sodiu metalic neconsumat reacționează violent cu apa. Substanțele formate prin dezagregare se dizolvă în apă. Soluția incoloră obținută se filtrează. Dacă soluția nu este incoloră se repetă combustia.

2. Identificarea carbonului

Principul metodei

Prin încălzirea substanței organice cu CuO, carbonul din substanța organică se oxidează la CO_2, care este reținut într-o soluție de $Ba(OH)_2$ sau $Ca(OH)_2$, când se formează un precipitat alb de $BaCO_3$ sau $CaCO_3$.

$$C + 2CuO \rightarrow CO_2 + 2Cu$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$$

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Modul de lucru

Într-o eprubetă uscată prevăzută cu dop prin care trece un tub de sticlă de forma literei L, se introduce un amestec format din 0,1 g de substanță organică și 0,2 g de CuO pulbere. Eprubeta se fixează în poziție orizontală într-un stativ, se astupă, iar capătul liber al tubului se introduce într-o eprubetă ce conține soluția limpede de $Ba(OH)_2$ sau $Ca(OH)_2$. Se încălzește eprubeta în flacără în dreptul amestecului. Dacă proba conține carbon, soluția de $Ba(OH)_2$ sau $Ca(OH)_2$ se tulbură.

3. Identificarea hidrogenului

Hidrogenul poate fi identificat prin mai multe metode.

3.1. Principul metodei

Prin încălzirea substanței organice cu CuO (vezi identificarea carbonului), hidrogenul din substanța organică trece în apă, care apare sub formă de picături în părțile reci ale instalației.

$2H + CuO \rightarrow H_2O + Cu$

3.2. Principiul metodei

Prin tratare cu sulf, hidrogenul din substanța organică se transformă în hidrogen sulfurat (H_2S), care se identifică cu o soluție de acetat de plumb, când se formează un precipitat negru de sulfură de plumb.

$2 H + S \rightarrow H_2S$

$H_2S + (CH_3—COO)_2Pb \rightarrow PbS + 2CH_3—COOH$

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,1g de substanță de analizat și 0,2 g de sulf. Amestecul se încălzește la 200-250°C într-o eprubetă a cărei gură se acoperă cu o hârtie de filtru umectată cu o soluție de acetat de plumb. Se formează hidrogenul sulfurat, iar pe hârtia de filtru apare o pată neagră de sulfură de plumb.

3.3. Principiul metodei

Prin încălzire cu tiosulfat de sodiu (metoda lui Schweket), hidrogenul din substanțele organice formează hidrogen sulfurat, care se identifică cu soluție de acetat de plumb.

Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 0,05 g de substanță și 0,10 g de tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$). Gura eprubetei se acoperă cu hârtie de filtru înmuiată într-o soluție de acetat de plumb, apoi se încălzește. Dacă substanța conține hidrogen, pe hârtia de filtru apare o pată neagră dată de sulfura de plumb.

4. Identificarea azotului

4.1. Principiul metodei

Prin dezagregare cu sodiu, azotul din substanța organică se transformă în cianură de sodiu, care se identifică sub formă de hexacianoferat (II) de fer (III) ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$), numit albastru de Berlin.

Au loc următoarele reacții:

$2NaCN + FeSO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + Fe(CN)_2$

$Fe(CN)_2 + 4NaCN \rightarrow Na_4[Fe(CN)_6]$

$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + Fe(OH)_2$

$2Fe(OH)_2 + H_2O + ½O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$

$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

$3Na_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6Na_2SO_4$

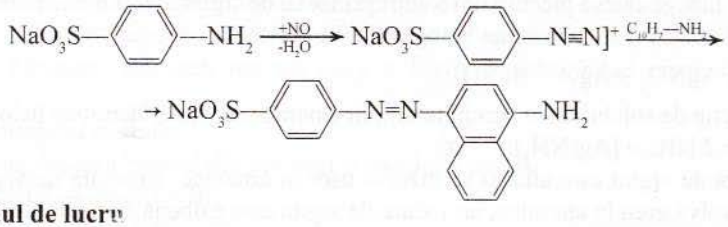
Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 0,5 mL de soluție Lassaigne și 1-2 cristale de $FeSO_4$. Se formează un precipitat de $Fe(OH)_2$. Dacă precipitatul nu apare, înseamnă că sodiul nu a fost în cantitate suficientă și trebuie repetată obținerea soluției Lassaigne. Amestecul se fierbe 2-3 minute, se acidulează cu soluție diluată de acid sulfuric pentru dizolvarea hidroxizilor de fier și pentru a avea un mediu acid. Dacă substanța conține azot, apare un precipitat albastru. Dacă azotul este în cantitate mică, nu se formează precipitat ci apare o colorație albastră. Când culoarea albastră nu

este clară se pipetează o picătură din soluție pe hârtie de filtru. După uscare, conturul spotului se colorează în albastru. In lipsa azotului soluția rămâne galbenă.

4.2. Principiul metodei

Dacă un compus organic conține azot, prin dezagregare cu dioxid de mangan se formează oxizi de azot care pot fi identificați în fază gazoasă cu reactivul Griess. Reactivul Griess este format din două soluții: soluția I conține 0,58g de sulfanilat de sodiu în 6 mL de apă, iar soluția II conține 0,36g de α-naftilamină în 8 mL de alcool etilic.



Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 0,1g de substanță de analizat și 0,2g de MnO_2. Gura eprubetei se acoperă cu hârtie de filtru umectată cu reactivul Griess. Se încălzește eprubetă în flacără timp de 3 minute. Dacă substanța conține azot, pe hârtia de filtru apare o pată roșie caracteristică colorantului azoic care se formează.

5. Identificarea sulfului

5.1. Principiul metodei

O probă de soluție Lassaigne se tratează în mediu acid cu acetat de plumb. Dacă substanța conține sulf se obține un precipitat negru de sulfura de plumb.

$Na_2S + 2CH_3—COOH \rightarrow H_2S + 2CH_3—COONa$

$H_2S + (CH_3—COO)_2Pb \rightarrow PbS + 2CH_3—COOH$

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție Lassaigne și 1-2 picături de acid acetic. Gura eprubetei se acoperă cu hârtie de filtru umectată cu soluție de acetat de plumb. Eprubeta se încălzește. Dacă substanța conține sulf, pe hârtia de filtru apare o pată neagră de sulfură de plumb.

5.2. Principiul metodei

Ionii S^{2-} din soluția Lassaigne reacționează cu nitroprusiatul de sodiu (pentacianonitrozil-feratul disodic) formând un complex de culoare roșu-violet.

$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS] + 2\ H_2O$

Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 0,5 mL de soluție Lassaigne și 2-3 picături din soluția de nitroprusiat de sodiu 15%. Apare o colorație roșu-violet. Substanța conține sulf chiar daca culoarea dispare după un timp.

6. Identificarea halogenilor

6.1. Principiul metodei

Formarea halogenurilor volatile de cupru se realizează pe cale uscată (proba Beilstein) cu o sârmă de cupru. Reacția se bazează pe colorarea flăcării becului de gaz în verde sau verde albastru

Modul de lucru

O sârma de cupru lățită la un capăt se încălzește în flacăra becului de gaz până când flacăra devine albastră. Se răcește sârma, se adaugă câteva cristale de substanță de analizat și se

introduce din nou în flacără. Dacă substanța conține halogen flacăra becului se colorează în verde sau verde albastru. Această metodă nu este întotdeauna edificatoare, deoarece unele substanțe organice care nu conțin halogen, de exemplu derivați ai piridinei, chinolinei, ureei etc., dau reacție pozitivă, datorită formării unor compuși de cupru volatili.

6.2. Principiul metodei

Azotatul de argint este reactivul specific ionilor halogenură.

a) Dacă substanța nu conține azot sau sulf, soluția Lassaigne se acidulează cu acid azotic concentrat și se adaugă câteva picături din soluția de azotat de argint 10%. Formarea unui precipitat alb sau galben brânzos indică prezența halogenului în substanță.

$$NaX + AgNO_3 \rightarrow AgX + NaNO_3$$

În funcție de solubilitatea precipitatului în amoniac se poate identifica halogenul.

$$AgX + 2\ NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + X^-$$

Clorura de argint este albă și se dizolvă ușor în amoniac. Bromura de argint este slab gălbuie și se dizolvă greu în amoniac, iar iodura de argint este galbenă și insolubilă în amoniac.

Apariția unui precipitat brun la adăugarea soluției de azotat de argint indică formarea oxidului de argint datorită pH –ului bazic. Trebuie reluată reacția mărind cantitatea de acid adăugată.

b) În cazul în care substanța conține azot sau sulf, soluția Lassaigne se fierbe cu acid azotic concentrat pentru a îndepărta ionii CN^- și S^{2-} sub formă de acid cianhidric respectiv hidrogen sulfurat, substanțe volatile. Datorită proprietăților oxidante ale acidului azotic concentrat o parte din ionii S^{2-} se transformă în SO_4^{2-}. În locul acidului azotic concentrat se poate folosi acidul sulfuric diluat, dar nu trebuie folosit în exces pentru evitarea formării sulfatului de argint sub formă de precipitat.

$$H_2SO_4 + 2\ AgNO_3 \rightarrow Ag_2SO_4 + 2\ HNO_3$$

$$NaCN + HNO_3 \rightarrow HCN + NaNO_3$$

$$Na_2S + 2\ HNO_3 \rightarrow H_2S + 2\ NaNO_3$$

Dacă nu s-ar fierbe cu soluție de HNO_3, ionii CN^- și S^{2-} ar reacționa cu $AgNO_3$, formând cianura de argint (albă) respectiv sulfura de argint (neagră), care pot modifica identificarea halogenului.

$$NaCN + AgNO_3 \rightarrow AgCN + NaNO_3$$

$$Na_2S + 2\ AgNO_3 \rightarrow Ag_2S + 2\ NaNO_3$$

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție Lassaigne și 2-3 picături de soluție HNO_3 concentrat. Se fierbe 2-3 minute, apoi se adaugă, la cald, 3-4 picături de azotat de argint 10%. Dacă se formează un precipitat alb sau gălbui, substanța conține halogen. Dacă precipitarea are loc numai după răcire, solidul format este sulfatul de argint solubil la cald.

6.3. Principiul metodei

Fluoresceina se folosește pentru identificarea bromului sau clorului din soluția Lassaigne.

Bromul se identifică cu dioxidul de plumb. Ionul bromură se oxidează la brom elementar care reacționează cu fluoresceina formând eosină G (tetrabromofluoresceină).

Modul de lucru

Se introduc într-o eprubetă 0,2 mL de soluție Lassaigne, 0,2 mL de acid acetic glacial și 0,02 g de dioxid de plumb și se fierbe. Gura eprubetei se acoperă cu hârtie de filtru umectată cu soluție de fluoresceină (0,2g de fluoresceină, 0,44g de NaOH și 0,32g de KBr în 1000 mL de apă distilată). Vaporii de brom degajați colorează în roz sau roșu hârtia de filtru.

Clorul din soluția Lassaigne este pus în libertate prin fierbere cu acid sulfuric concentrat

și dioxid de plumb. Reactivul folosit în această reacție este o soluție de fluoresceina și bromura de potasiu. Clorul pune în libertate bromul din bromura de potasiu care reacționează cu fluoresceina formând eosina G.

Modul de lucru

Dacă proba conține ionul bromură, soluția Lassaigne se acidulează cu acid acetic, se adaugă dioxid de plumb și se fierbe până la eliminarea completă a bromului care se verifică cu hârtie de filtru umectată cu soluție de fluoresceină. Se adaugă în eprubetă 2-3 picături de soluție de acid sulfuric concentrat și se fierbe din nou. Gura eprubetei se acoperă cu hârtie de filtru înmuiată într-o soluție de 0,2 g de fluoresceină, 0,44g de hidroxid de sodiu și 0,26 g de KBr în 1000 mL de apă distilată. Formarea unei pete roz sau roșie pe hârtia de filtru indică prezența clorului în probă.

6.4. Principiul metodei

Clorul deplasează bromul din bromuri și iodul din ioduri.

$2NaBr + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + Br_2$

$2NaI + Cl_2 \rightarrow 2NaCl + I_2$

Bromul și iodul se dizolvă ușor într-un solvent organic (CCl_4, CH_2Cl_2). Soluția de brom într-un solvent organic este brună, iar soluția de iod într-un solvent organic este violetă.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL soluție Lassaigne și 2-3 picături de soluție de H_2SO_4 10%, se fierbe câteva minute, apoi se răcește. Se adaugă 1 mL tetraclorură de carbon (sau diclorometan) și se picură apă de clor (7 picături). Se agită energic și se lasă în repaus. Dacă apare o coloratie roșie-brună halogenul este bromul, iar o coloratie violetă indică prezența iodului.

6.5. Principiul metodei

Cu dioxid de plumb sau soluție de azotit de sodiu se poate identifica iodul. Iodura din soluția Lassaigne reacționează cu oxidul de plumb sau cu o soluție de azotit de sodiu în mediu de acid acetic.

$2NaI + 2NaNO_2 + 4CH_3\text{-}COOH \rightarrow I_2 + 2NO + 4CH_3\text{-}COONa + 2H_2O$

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,4 mL de soluție Lassaigne, 0,2 mL de acid acetic glacial, 0,2 mL de soluție $NaNO_2$ 20% (sau puțin dioxid de plumb) și 0,4 mL de cloroform sau sulfură de carbon. Eprubeta se agită. Iodul elementar colorează în violet stratul de solvent organic.

7. Identificarea oxigenului

Oxigenul nu se identifică prin reacții specifice. Se identifică indirect, prin identificarea grupelor funcționale cu oxigen (—OH, >C=O, —COOH, —NO_2 etc.).

Analiza funcțională calitativă

Identificarea claselor de compuși organici se realizează prin analiza funcțională calitativă. Datorită eventualelor interacțiuni dintre grupele funcționale dintr-o moleculă, nu întotdeauna reacția pozitivă sau negativă pentru o anumită grupă reprezintă o confirmare respectiv o infirmare a prezenței sau absenței grupei funcționale corespunzătoare în substanța de analizat. Din acest motiv este necesară încercarea mai multor reacții caracteristice grupei funcționale respective. Pe lângă analiza funcțională calitativă deosebit de utilă este și analiza bazată pe metode fizice și în special metode spectrometrice (IR, RMN, UV, spectrometria de masă).

1. Identificarea hidrocarburilor saturate

Hidrocarburile saturate cu catene aciclice și ciclice sunt substanțe puțin reactive din punct de vedere chimic. Identificarea acestora se face pe baza constantelor fizice (densitate, indice de

refracție, temperatură de fierbere sau de topire) sau cu ajutorul metodelor spectrometrice (IR, RMN, UV).

2. Identificarea hidrocarburilor nesaturate

2.1. Reacția de adiție a bromului

Principiul metodei

Hidrocarburile nesaturate (alchene, alcadiene, alchine etc.) adiționează ușor brom și astfel decolorează soluția brun - roșcată de brom (vezi pag. 51, 67, 80).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 g de substanță de analizat și 0,1 mL de cloroform, tetraclorură de carbon sau sulfură de carbon. Se adaugă 0,25 mL de soluție de brom în tetraclorură de carbon de concentrație 5%. Dacă soluția de brom se decolorează înseamnă că hidrocarbura de analizat este nesaturată. Soluția în care se efectuează reacția nu trebuie să fie bazică, deoarece bromul în mediul bazic se transformă în bromuri și hipobromiți, care sunt incolori.

Unii compuși organici care conțin atomi de hidrogen reactivi pot decolora soluția de brom pentru că atomii de hidrogen reactivi sunt substituiți cu atomi de brom. În cazul acestor reacții de substituție, se observă degajarea acidului bromhidric.

2.2. Reacția de oxidare cu soluție neutră sau slab bazică de $KMnO_4$ (reactiv Baeyer)

Principiul metodei

Alchenele, alcadienele și alchinele decolorează la temperatura camerei soluția slab alcalină de $KMnO_4$ de culoare violetă (vezi pag. 52, 83).

Modul de lucru

O probă cu masa de 0,1 g de substanță de analizat solubilă în apă, se dizolvă în 2 mL de apă, se alcalinizează cu o soluție de carbonat de sodiu, se agită și se adaugă la rece o soluție de permanganat de potasiu 2% prin picurare. Dispariția culorii violet și apariția precipitatului brun de dioxid de mangan indică prezența unui compus nesaturat. In cazul în care substanța de analizat nu este solubilă în apă, substanța se dizolvă în benzen, n-hexan, ciclohexan.

2.3. Reacția de obținere a acetilurilor de Cu și Ag

Principiul metodei

Alchinele cu tripla legătură la marginea catenei reacționează cu clorura de diaminocupru (I) ($[Cu(NH_3)_2]Cl$) și cu hidroxidul de diaminoargint (I) ($[Ag(NH_3)_2]OH$), combinații complexe care se obțin conform ecuațiilor de mai jos, formând alchiluri de cupru (R—C≡CCu) și alchiluri de argint (R—C≡CAg) insolubile în apă (vezi pag. 84).

Acetilura de cupru (CuC≡CCu) este un precipitat roșu - brun, iar acetilura de argint (AgC≡CuAg) este un precipitat alb-gălbui care devine cenușiu.

Obținerea clorurii de diaminocurpu (I):

$$2CuSO_4 + 2H_2N—OH \cdot HCl + 8NH_3 \rightarrow 2[Cu(NH_3)_2]Cl + N_2 + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Obținerea hidroxidului de diaminoargint (I):

$$AgNO_3 + NH_4OH \rightarrow AgOH + NH_4NO_3$$

$$2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

Modul de lucru

• Pentru obținerea clorurii de diaminocupru (I) se introduc într-un balon cotat de 100 mL: 8 mL de soluție de NH_4OH de concentrație 20%, 2g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sau $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$, 6 g de $H_2N \cdot OH \cdot HCl$ (clorhidrat de hidroxilamină) și se completează cu apă distilată până la semn.

Printr-o soluție de $[Cu(NH_3)_2]Cl$ se barbotează acetilenă obținută din carbid și apă (vezi pag. 85).

• Pentru obținerea hidroxidului de diaminoargint (I), numit și reactiv Tollens, se adaugă în porții mici soluție de amoniac peste o soluție de $AgNO_3$. La început apare un precipitat cafeniu de Ag_2O, care apoi se dizolvă în exces de amoniac. Printr-o soluție de $[Ag(NH_3)_2]OH$ se barbotează acetilenă.

3. Identificarea hidrocarburilor aromatice

3.1. Reacția de alchilare (reacția Friedel - Crafts)

Principiul metodei

Hidrocarburile aromatice se alchilează în reacție cu unii compuși halogenați în prezență de $AlCl_3$ (reacția Friedel - Crafts, vezi pag. 102). Astfel, arenele pot reacționa cu $CHCl_3$ (cloroform) sau CCl_4 (tetraclorură de carbon) în prezență de $AlCl_3$, formând în exces de $AlCl_3$ compuși colorați.

Exemplu: $3C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow[-3HCl]{(AlCl_3)} (C_6H_5)_3CCl \xrightarrow{AlCl_3} (C_6H_5)_3C^+ + AlCl_4^-$

Modul de lucru

Într-o eprubetă uscată se introduc 0,1 mL (sau 0,1g) de hidrocarbură aromatică, 1 mL de tetraclorura de carbon (sau cloroform) și se agită până la dizolvare. Se înclină eprubeta astfel încât să se prelingă soluția pe peretele interior al eprubetei. Se introduce în eprubetă $AlCl_3$ anhidră, având grijă să întâlnească soluția rămasă pe peretele eprubetei. Apar colorații caracteristice care în timp trec în brun. Benzenul dă o colorație roșie - portocalie, naftalina albastră, antracenul verde etc.

3.2. Reacția cu acidul picric

Principiul metodei

Tratate cu acid picric (2,4,6-trinitrofenol), hidrocarburile aromatice polinucleare formează combinații moleculare (asocieri moleculare), numite picrați, care sunt colorate și au puncte de topire caracteristice.

Picratul de naftalină este galben și are p.t. = + 149°C, picratul de antracen este roșu - rubiniu și are p.t. = +138°C, iar picratul de fenantren este galben - auriu și are p.t. = + 143°C.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc, la cald, 0,1 g de hidrocarbură aromatică într-o cantitate mică de solvent alifatic (acetona, alcool etilic etc.). Se adaugă 0,1 mL de soluție saturată de acid picric în acetona, la 40°C și se fierbe 2 minute. Răcind amestecul se obține picratul corespunzător sub formă de cristale colorate.

4. Identificarea compușilor halogenați

Reacția cu azotatul de argint

Principiul metodei

Azotatul de argint ($AgNO_3$) dizolvat în apă sau în etanol formează halogenuri de argint (AgX), substanțe insolubile în apă sau etanol, în reacție cu unii compuși organici ce conțin halogeni.

$R—X + AgNO_3 \rightarrow AgX + R—O—NO_2$

Compușii halogenați de tipul: $R_3C—X$, $R—CH=CH—CH_2—X$, $Ar—CH_2—X$, $R—O—CH_2—X$, $R—SO_2—X$, $R—CO—X$, $R—CHBr—CH_2Br$, R—I reacționează atât la rece cât și la cald cu soluția alcoolică de $AgNO_3$.

Comușii halogenția de tipul: $R—CH_2—Cl$, $R_2CH—Cl$, $R—CH_2—Br$, 1-halogeno-2,4-dinitrobenzen reacționează la cald cu soluția alcoolică de $AgNO_3$.

Compușii halogenați de tipul: $CHCl_3$, Ar—X, $R—CH=CH—X$, $R—CO—CH_2—X$ nu reacționează cu soluția alcoolică de $AgNO_3$.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție etanolică de azotat de argint 2%, se adaugă 3-4 picături de soluție etanolică de compus halogenat. În cazul compușilor halogenați solubili în

apă se folosește soluție apoasă de azotat de argint. Dacă după 5 minute nu se observă apariția precipitatului, se încălzește soluția la fierbere. La răcire apare un precipitat. Peste precipitat se adaugă 1-2 picături de acid azotic 5%. Halogenurile de argint sunt insolubile în acid azotic.

5. Identificarea alcoolilor

5.1. Reacția de esterificare

Principiul metodei

Alcoolii reacționează cu acizii carboxilici, în prezența acidului sulfuric concentrat drept catalizator, formând esteri, care sunt substanțe volatile cu mirosuri specifice (vezi pag. 143).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc: 1 mL de alcool, 0,8 mL de acid acetic glacial și 2-3 picaturi de acid sulfuric concentrat. Eprubeta se agită și se încălzește până la fierbere și până se simte mirosul plăcut al esterului format. Formiatul de etil are miros de rom, butiratul de etil de ananas, butiratul de izoamil de pere, izovalerianatul de etil de mere, acetatul de benzil de iasomie etc.

5.2. Reacția de oxidare cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$

Principiul metodei

Alcoolii primari și secundari se oxidează cu o soluție apoasă diluată de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4, schimbând culoarea soluției de la portocaliu la verde. Alcooli terțiari nu se oxidează (vezi pag. 144).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,3mL de alcool, 0,6 mL de soluție concentrată de acid sulfuric și aproximativ 0,2 g dicromat de potasiu. Se agită eprubeta, se adaugă 1 mL de apă și amestecul se încălzește la flacără. Se observă modificarea de culoare din galben-portocaliu în verde. Dacă se utilizează alcool etilic se simte miros de mere verzi, dacă se folosește alcool izoamilic, se simte un miros dulceag de aldehidă izovalerianică. Încălzind în continuare, apare un miros caracteristic de acid acetic sau un miros neplăcut dat de acidul izovalerianic.

5.3. Reacția Lucas

Principiul metodei

Alcoolii reacționează cu o soluție apoasă concentrată de HCl și $ZnCl_2$ drept catalizator (reactiv Lucas), formând compușii cloruraţi corespunzători care, nefiind solubili în apă, tulbură soluția.

$$R—OH + HCl \xrightarrow{(ZnCl_2)} R—Cl + H_2O$$

Reactivul Lucas permite identificarea alcoolilor primari, secundari și terțiari după viteza de formare a compusului clorurat. Dacă alcoolul este terțiar, soluția se tulbură imediat la temperatura camerei. Dacă alcoolul este secundar, soluția se tulbură la temperatura camerei după circa 5 minute, iar dacă alcoolul este primar, soluția se tulbură numai la cald.

Modul de lucru

Reactivul Lucas se obține prin dizolvarea a 4g de clorură de zinc anhidră în 2,5 mL de soluție concentrată de HCl, la rece. Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de reactiv Lucas și 0,2 mL de alcool de cercetat și se încălzește pe baie de apa la 26-27°C 2-3 minute. Se agită puternic, apoi se lasă eprubeta la temperatura camerei urmărindu-se transformările care au loc.

5.4. Reacția Lieben (reacția iodoformului)

Principiul metodei

Etanalul ($CH_3—CH=O$) și cetonele de tipul $CH_3—CO—R$, care conțin o grupă metil ($—CH_3$) în imediata vecinătate a grupei carbonil ($>C=O$), formează cu o soluție bazică de iod iodoformul (CHI_3), care este o substanță solidă cristalină de culoare galbenă cu miros caracteristic. Au loc reacțiile:

$$I_2 + 2KOH \rightarrow KI + KIO + H_2O$$

$CH_3—CH=O+3KIO \rightarrow CI_3—CH=O+3KOH$ $\quad R—CO—CH_3+3KIO \rightarrow R—CO—CI_3+3KOH$

$CI_3—CH=O + KOH \rightarrow CHI_3 + HCOOK$ $\quad R—CO—CI_3+KOH \rightarrow CHI_3 + R—COOK$

Etanolul și alcoolii secundari de tipul $CH_3—CH(OH)—R$, care formează prin oxidare cu hipoiodit de potasiu (KIO) etanal și respectiv cetone de tipul $CH_3—CO—R$, pot fi identificați prin reacția iodoformului.

$$CH_3—CH_2—OH + KIO \rightarrow CH_3—CH=O + KI + H_2O$$

$$R—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_3 + KIO \rightarrow R—\overset{\overset{O}{||}}{C}—CH_3 + KI + H_2O$$

Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 0,2 mL de alcool de cercetat și 1 mL de soluție de hidroxid de potasiu 10%. La 50-60°C, se adaugă în picătură o soluție de iod în iodură de potasiu până la colorație galben persistentă, după care se alcalinizează din nou, pentru a îndepărta excesul de iod. Se observă apariția unor cristale galbene de iodoform sau mirosul caracteristic al acestuia.

6. Identificarea fenolilor

6.1. Reacția cu hidroxizii alcalini

Principiul metodei

Fenolii, care sunt compuși organici foarte puțin solubili în apă, se dizolvă în soluțiile apoase ale hidroxizilor alcalini, pentru că se formează fenolați alcalini care, fiind compuși ionici, sunt solubili în apă (vezi pag. 149). Acest comportament îl au și alți compuși organici (acizi carboxilici, acizi sulfonici etc.).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc câteva cristale de fenol și 5-6 picături de soluție de NaOH 5% până la dizolvarea completă a solidului.

6.2. Reacția de culoare cu $FeCl_3$

Principiul metodei

Fenolii reacționează cu o soluție apoasă de $FeCl_3$, formând compuși colorați de tipul: $Ar—OFeCl_2$ sau $(ArO)_3Fe$. Colorațiile caracteristice sunt: violet - închis (pentru: fenol, α-naftal, acid salicilic), albastru (pentru: cresoli, xilenoli, hidrochinonă), verde (pentru: β-naftol, pirocatechină) etc.

În prezența piridinei (C_5H_5N), fenolii reacționează ușor cu $FeCl_3$.

$$3Ar—OH + FeCl_3 + 3C_5H_5N \rightarrow Fe(OAr)_3 + 3C_5H_5NH^+Cl^-$$

În soluție de cloroform, testul este mai sensibil.

Modul de lucru

• Într-o eprubetă, se introduc 0,5 mL din soluția apoasă a unui fenol și 2-3 picături dintr-o soluție de $FeCl_3$ 2%. Apare o culoare caracteristică. Dacă se adaugă un solvent organic (alcool, acetona) sau un acid mineral, culoarea caracteristică dispare.

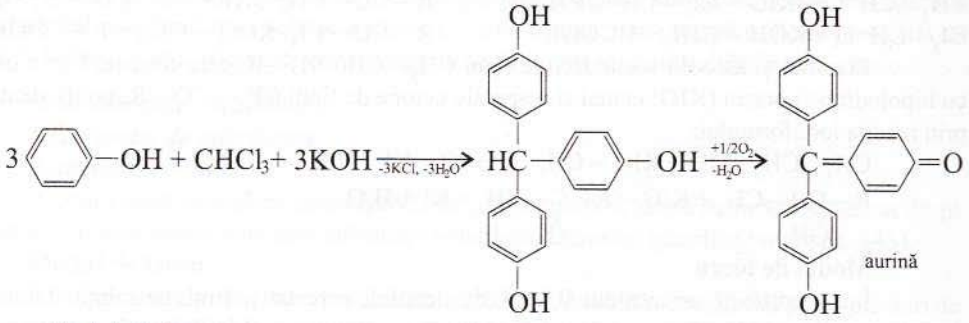
• Se dizolvă 0,5g de $FeCl_3$ anhidră în 50 mL de cloroform. Amestecul se agita din când în când timp de o oră, apoi se lasă să stea pentru a se depune substanța solidă. Soluția de culoare galben deschis se decantează și se păstrează într-o sticlă care se închide etanș.

Într-o eprubetă uscată se introduc 0,05 g de fenol, 2 mL de cloroform și se agită. Dacă substanța nu s-a dizolvat, se mai adaugă cloroform și se încălzește puțin la 20-25°C. Se adaugă 3 picături de soluție de clorura de $FeCl_3$ în cloroform, 3 picături de piridină și se agită. Dacă proba conține fenol, apare o colorație specifică.

6.3. Reacția aurinelor

Principiul metodei

Încălziți cu cloroform și hidroxid de potasiu, fenolii formează coloranți trifenilmetanici, cum este, de exemplu, aurina.



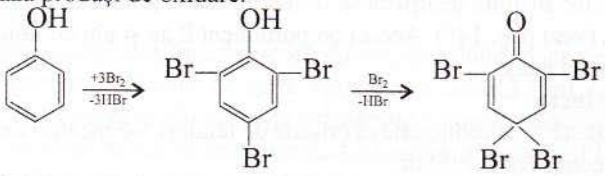
Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 3-4 cristale de fenol, 1-2 mL de cloroform și 1-3 granule de hidroxid de potasiu. Amestecul se fierbe 2-3 minute. Apare o coloratie roșie datorită formării aurinei.

6.4. Reacția cu apa de brom

Principiul metodei

Fenolul reacționează cu apa de brom formând 2,4,6-tribromofenol. În exces de apă de brom, fenolii formează produși de oxidare.



Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 2-3 cristale de fenol și 0,5 mL de apă de brom 5%. Se observă decolorarea soluției de brom, apariția unui precipitat alb și degajarea de acid bromhidric. Dacă se continuă adăugarea apei de brom se observă apariția unei coloranții galbene persistente.

7. Identificarea aminelor

7.1. Reacția aminelor cu acizii minerali

Principiul metodei

Din reacția aminelor insolubile în apă cu acizii minerali rezultă săruri solubile în apă. În mediu alcalin, se refac aminele inițiale.

Exemplu: $C_6H_5—NH_2 \xrightarrow{+HCl} C_6H_5—NH_3^+Cl^- \xrightarrow{+NaOH} C_6H_5—NH_2 + NaCl + H_2O$

Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduc 4-5 picături de anilină și 4-5 picături de soluție concentrată de acid clorhidric. Reacția este exotermă. Se răcește eprubeta și apare clorhidratul anilinei sub formă de precipitat. Se adaugă apă în exces și precipitatul se solubilizează. Dacă în soluția de clorhidrat se adaugă soluție de NaOH până la pH bazic, se observă separarea anilinei sub formă de lichid uleios.

7.2. Reacția aminelor primare cu acidul azotos

Principiul metodei

Aminele primare alifatice reacționează cu acidul azotos (HNO_2), formând alcooli și punând în libertate azotul (vezi pag. 169).

Aminele aromatice primare reacționează cu acidul azotos la rece (0-5°C), formând săruri de diazoniu, care pot da reacții de cuplare cu fenoli, amine sau alți compuși organici, conducând la coloranți azoici (vezi pag. 169, 170).

Modul de lucru

O probă cu masa de 0,2g dintr-o amină primară alifatică se dizolvă în 6 ml de acid clorhidric 2M. Se adaugă la rece (răcire cu gheață 0-5°C) 1 mL de soluție apoasă de azotit de sodiu 10%. Amestecul se agită, apoi se încălzește la 50-60°C. Se observă degajarea azotului.

O probă de anilină cu volumul de 0,2 mL se dizolvă în 0,4 mL de soluție concentrată de acid clorhidric, se adaugă 0,1 mL de apă și se adaugă la rece câteva cristale de azotit de sodiu. Soluția sării de diazoniu formată se răcește cu gheață până la temperatura de 0-5°C, se adaugă 0,2g de β-naftol în 4 mL de hidroxid de sodiu 10%. Apare un precipitat roșu.

8. Identificarea compușilor carbonilici

8.1. Reacția cu 2,4-dinitrofenilhidrazină (DNPH sau reactivul Brady)

Principiul metodei

Aldehidele și cetonele dau reacții de condensare cu 2,4-dinitrofenilhidrazina, formând 2,4-dinitrofenilhidrazone, care sunt substanțe solide cristaline cu colorații caracteristice (vezi pag. 191).

Modul de lucru

Reactivul Brady se obține prin dizolvarea a 5g de 2,4-dinitrofenilhidrazină în 60 mL de soluție de H_3PO_4 85% pe baie de apă. Soluția se diluează cu 40 mL de etanol 25%, se lasă în repaus și se filtrează. Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de compus carbonilic dizolvat în metanol și 3-4 picături din reactivul Brady. Amestecul se fierbe câteva minute și se răcește. Se observă formarea unui precipitat galben-oranj de 2,4-dinitrofenilhidrazona corespunzătoare.

8.2. Reacția cu reactivul Tollens ($[Ag(NH_3)_2]OH$)

Principiul metodei

Aldehidele reduc ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ la argint metalic care se depune sub formă de oglindă pe peretele eprubetei (vezi pag. 192).

$R—CHO + 2[Ag(NH_3)2]OH \rightarrow R—COOH + 2Ag + 3NH_3 + NH_4OH$

$R—COOH + NH_4OH \rightarrow R—COONH_4 + H_2O$

Această reacție este dată și de alte clase de substanțe organice cu caracter reducător (polifenoli, unele zaharide etc.).

Modul de lucru

Reactivul Tollens se obține din:

- soluție de $AgNO_3$ care se prepară prin dizolvarea a 0,5g de $AgNO_3$ în 50 mL de apă, distilată, într-o sticlă brună;
- soluție de NaOH, care se prepară prin dizolvarea a 0,5 g de NaOH în 6 mL de apă;
- soluție de NH_4OH 15%.

$$AgNO_3 + NaOH \rightarrow AgOH + NaNO_3$$

$$2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$$

$$Ag_2O + 4NH_4OH \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$$

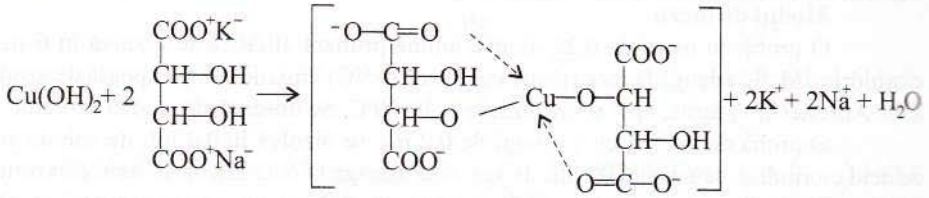
Într-o eprubetă se introduc 0,25 mL de soluție de azotat de argint, 0,25 mL de soluție de NaOH și se adaugă în picătură soluție de hidroxid de amoniu până la dizolvarea completă a oxidului de argint, apoi se adaugă 4-5 picături dintr-o soluție diluată a unei aldehide. La încălzirea eprubetei în baie de apă, argintul se depune pe pereții eprubetei curate, sub formă de oglindă de argint.

8.3. Reacția cu reactivul Fehling

Principiul metodei

Reactivul Fehling este o combinație complexă a cuprului cu tartratul de sodiu și potasiu, numit și sare Seignette. Se obține conform ecuațiilor:

$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$



În timpul reacției cu aldehidele, combinația complexă eliberează treptat $Cu(OH)_2$, care este redus de aldehide la Cu_2O, un precipitat roșu - cărămiziu (vezi pag. 192).

Modul de lucru

Reactivul este format din soluția Fehling I, care se obține prin dizolvarea a 2,8 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în 40 mL de apă, și soluția Fehling II, care se obține prin amestecarea a 14 g de sare Seignette, 10,4 g de KOH sau 4,389 g de NaOH și 40 mL de apă.

Într-o eprubetă se introduc 4-5 picături de aldehidă și 0,5 mL de soluție de reactiv obținută prin amestecarea în părți egale a celor două soluții Fehling. Eprubeta se încălzește la fierbere. Se obține un precipitat roșu-cărămiziu de oxid de cupru (I).

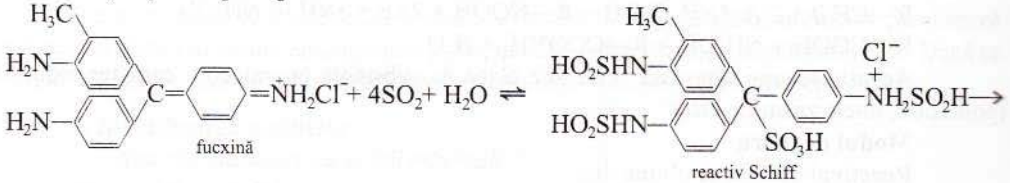
8.4. Reacția cu reactivul Schiff

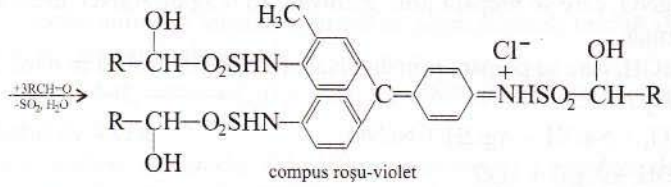
Principiul metodei

Reactivul Schiff este un compus incolor și instabil obținut prin tratarea fucxinei cu dioxid de sulf, obținut în mediu de reacție din HCl și $NaHSO_3$. În prezența aldehidelor, soluția incoloră de reactiv Schiff devine roșu - violet. Au loc reacțiile:

$$HCl + NaHSO_3 \rightarrow H_2SO_3 + NaCl$$

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$$





Aldehidele nesaturate, glioxalul, unele hidroxialdehide aromatice nu colorează soluția reactivului Schiff. Acetona dă reacție pozitivă.

Modul de lucru

Reactivul Schiff se obține prin amestecarea a 0,05 g de fucsină în 50mL de apă, 0,5 mL de soluție de acid clorhidric concentrat și 0,5 g de bisulfit de sodiu. Reactivul se păstrează într-un flacon brun și la întuneric.

Într-o eprubetă se introduc 2-3 picături de aldehidă și 2 mL de soluție de fucxină decolorată. Eprubeta se astupă cu un dop deoarece prin pierderea de dioxid de sulf soluția decolorată de fucxină se recolorează. După câteva minute apare coloratia roșu-violet.

9. Identificarea acizilor carboxilici

Reacția cu bicarbonatul de sodiu ($NaHCO_3$)

Principiul metodei

Fiind acizi mai tari decât acidul carbonic, acizii carboxilici reacționează cu $NaHCO_3$. Reacția are loc cu degajare de CO_2 care produce o efervescență caracteristică (vezi pag. 207).

Cu $NaHCO_3$ reacționează și alți compuși organici cu aciditate mai mare decât acidul carbonic.

Modul de lucru

• Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL soluție de acid carboxilic și un vârf de spatulă de bicarbonat de sodiu solid. Se observă o efervescență.

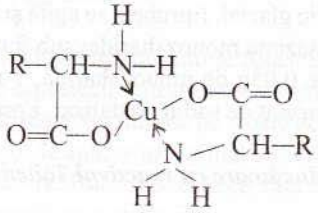
• Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL soluție saturată de bicarbonat și 3-4 picături de soluție de acid carboxilic în etanol. Identificarea acidului se face prin apariția efervescenței.

10. Identificarea aminoacizilor

10.1. Reacția cu sărurile de cupru (II)

Principiul metodei

α-Aminoacizii formează cu ionul Cu^{2+} din sărurile de cupru (II) (clorură, sulfat, carbonat) o combinație complexă colorată în albastru intens.



β-Aminoacizii formează combinații complexe asemănătoare, dar cu stabilitate mică, iar γ- și δ-aminoacizii nu reacționează.

Modul de lucru

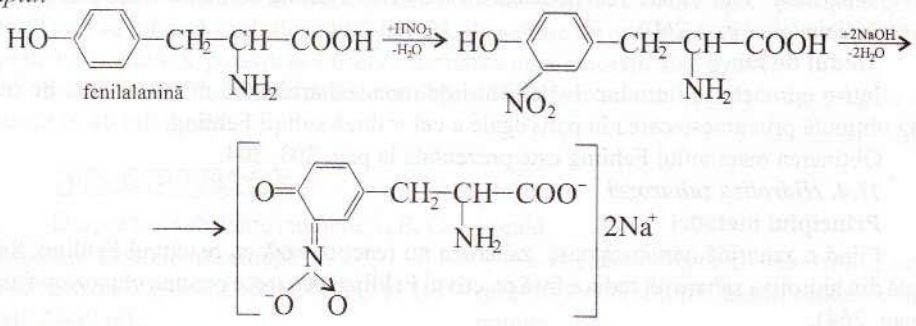
Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție apoasă de aminoacid, 2-3 picături de soluție de sulfat sau clorură de cupru (II) 10%. Apare o soluție colorată în albastru intens.

10.2. Reacția xantoproteică

Principiul metodei

Aminoacizii ce conțin nuclee aromatice (fenilalanină, tirosină, triptofan etc.) dau reacție de nitrare cu acidul azotic concentrat, formând compuși colorați în galben.

Exemplu:



Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție de aminoacid cu nucleu aromatic, 0,5 mL de soluție concentrată de acid azotic. Inițial apare un precipitat galben, care la încălzire dispare. După adăugarea unei soluții de NaOH 30% culoarea devine portocalie.

10.3. Reacția cu acetatul de plumb

Principiul metodei

Aminoacizii care conțin sulf (cisteină, metionină) reacționează cu hidroxizii alcalini la temperaturi ridicate și formează sulfuri alcaline. Ionul sulfură (S^{2-}) poate fi identificat cu acetatul de plumb, când se formează sulfura de plumb (PbS), un precipitat de culoare neagră (vezi pag. 295).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție de aminoacid care conține sulf, 0,5mL de soluție de NaOH 20% și se fierbe 2 minute. În soluția fierbinte se introduc 2-3 picături de acetat de plumb 10%. Apariția unui precipitat negru de sulfură de plumb indică existența sulfului în aminoacid.

11. Identificarea zaharidelor

11.1. Reacția monozaharidelor cu fenilhidrazina

Principiul metodei

Monozaharidele reacționează cu fehilhidrazina în exces, la cald și în mediu acid, formând osazone (vezi pag. 261).

Modul de lucru

1. Într-o eprubetă se introduc 0,05 g de monozaharidă, 0,5 mL de apă distilată, 0,15 mL de fenilhidrazină și 4 picături de acid acetic glacial. Eprubeta se agită și se încălzește pe o baie de apă la fierbere 50-60 de minute. Rezultă osazona monozaharidei sub forma unui precipitat galben.

2. Într-o eprubetă se introduc 0,05g de monozaharidă, 1 mL de apă distilată, 0,1 g de clorhidrat de fenilhidrazină și 0,2g de acetat de sodiu cristalizat. Eprubeta se încălzește pe baie de apă până apare un precipitat galben.

11.2. Reacția zaharidelor reducătoare cu reactivul Tollens

Principiul metodei

Zaharidele reducătoare reacționează cu reactivul Tollens formând oglinda de argint (vezi pag. 260).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție de monozaharidă reducătoare 1% și 0,5 mL de reactiv Tollens. La rece sau la încălzire ușoară se formează oglinda de argint pe pereții eprubetei curate sau se depune un precipitat de argint metalic.

Obținerea reactivului Tollens este prezentată la pag. 303.

11.3. Reacția zaharidelor reducătoare cu reactivul Fehling

Principiul metodei

Zaharidele reducătoare reacționează cu reactivul Fehling formând Cu_2O, un precipitat roșu - cărămiziu (vezi pag. 260).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 3-4 picături de monozaharidă, 0,5 mL de soluție de reactiv Fehling obținută prin amestecarea în părți egale a celor două soluții Fehling.

Obținerea reactivului Fehling este prezentată la pag. 303, 304.

11.4. Hidroliza zaharozei

Principiul metodei

Fiind o zaharidă nereducătoare, zaharoza nu reacționează cu reactivul Fehling. Soluția rezultată din hidroliza zaharozei reduce însă reactivul Fehling, deoarece conține glucoză și fructoză (vezi pag. 264).

Modul de lucru

Într-o eprubetă, se introduv 3 mL de soluție de zaharoză 15% și 2-3 picături de acid clorhidric concentrat. Eprubeta se încălzește pe baie de apă timp de 25-30 de minute, se răcește și se adaugă reactiv Fehling.

11.5. Reacția celulozei cu reactivul Schweitzer ($[Cu(NH_3)_4]OH$)

Principiul metodei

Celuloza formează cu reactivul Schweitzer un complex solubil în apă. Acest complex se descompune în prezența apei cu formarea hidratului de celuloză, un produs alb care se deosebește de celuloza naturală prin structura rețelei cristaline.

Modul de lucru

Reactivul Schweitzer se obține astfel: într-un pahar Berzelius se amestecă 0,5 mL de solutie de NaOH 4% cu 0,25 mL de soluție de sulfat de cupru. Se obține hidroxidul de cupru (II) care se spală de 2 ori cu apă. Se adaugă soluție de NH_4OH 25% până la dizolvarea precipitatului.

Într-o eprubetă, se introduce o bucățică de vată sau hârtie de filtru și se adaugă 3 mL de reactiv Schweitzer. Eprubeta se agită. Se observă formarea unui amestec lichid vâscos. O probă cu volumul de 0,5 mL din amestecul lichid vâscos se diluează cu 1 mL de apă și se acidulează cu acid clorhidric concentrat. Soluția se decolorează și apare un precipitat alb de hidrat de celuloză.

11.6. Reacția de nitrare a celulozei

Principiul metodei

Prin esterificarea grupelor hidroxil din celuloză cu acid azotic se formează nitrați de celuloză (nitroceluloze) (vezi pag. 266).

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 4 mL de soluție concentrată de acid sulfuric și 3 mL de soluție concentrată de acid azotic. În amestecul nitrant răcit se introduce o bucățică de vată cu ajutorul unei baghete. Eprubeta se încălzește 5-6 minute pe o baie de apă la 60-70°C, apoi se scoate vata cu ajutorul baghetei. Se spală cu jet de apă, se usucă mai întâi cu hârtie de filtru, apoi într-o capsulă de porțelan, pe baie de apă la fierbere. Dacă o bucată de vată nitrată uscată se introduce cu un clește în flacăra unui bec de gaz se produce o explozie.

11.7. Identificarea amidonului cu iod

Principiul metodei

Amidonul, format din amiloză și amilopectină, dă cu iodul o colorație specifică, în funcție de componenta care dă reacția. Amiloza se colorează în albastru închis, iar amilopectina numai slab în violet-purpuriu. Colorația caracteristică a amidonului se explică prin formarea unei combinații moleculare de incluziune a polizaharidei cu iodul. În prezența etanolului nu mai apare această culoare datorită dizolvării iodului în etanol și împiedicării formării complexului colorat.

Modul de lucru

Într-o eprubetă se introduc 0,5 mL de soluție de amidon și 2 picături din amestecul de iod-iodură de potasiu. Apare o colorație albastră care la încălzire ușoară dispare și reapare la răcirea soluției. Dacă se adaugă 1 mL de etanol la 1 mL de soluție de amidon și apoi câteva picături din soluția de iod-iodură de potasiu se observă formarea unei colorații slab brune.

Soluția de iod-iodură de potasiu se obține prin dizolvarea a 0,8 g de iod și 38 g de iodură de potasiu în 40 mL de apă.

PROBLEME

19.1. Despre trei substanțe izomere A, B, C se cunosc următoarele informații:

- densitatea vaporilor lor la 117°C și 1,3 atm este 2,439 g/L;
- din combustia a 3g din C s-au obținut 6,6g de CO_2 și 3,6 g de H_2O;
- A și B reacționează cu Na cu degajare de H_2;
- A reacționează cu reactivul Lucas numai la cald;
- B reacționează cu reactivul Lucas la rece, aspectul soluției modificându-se după 5 minute;
- C nu reacționează cu Na, dar reacționează cu o soluție de HI.

Să se identifice cei trei izomeri.

19.2. Despre doi izomeri A și B se cunosc următoarele informații:

- au compoziția procentuală de masă: 77,77% C, 7,4% H, 14,81% O;
- ambii izomeri sunt compuși monohidroxilici;
- A reacționează cu Na, dar nu reacționează cu NaOH;
- prin oxidare cu soluție acidă de $K_2Cr_2O_7$ la cald, izomerul B conduce la un compus C care produce efervescență în reacție cu o soluție de $NaHCO_3$ și are punctul de topire mai scăzut decât izomerii săi de poziție.

Să se identifice cei doi izomeri.

19.3. Despre doi izomeri A și B se cunosc următoarele informații:

- densitatea valorilor lor la 97°C și 3,7 atm este ρ=8,78 g/L;
- gazele rezultate la compustia a 7,2 g de izomer B sunt trecute prin două vase spălătoare, primul cu soluție concentrată de H_2SO_4, iar al doilea cu apă de var, masa primului vas crescând cu 7,2 g, iar din al doilea vas separându-se 40 g de precipitat alb;
- sunt compuși organici ce conțin numai C, H și O;
- A și B formează prin hidrogenare în prezență de Ni compuși cu aceeași catenă;
- A și B formează precipitate colorate cu 2,4-dinitrofenilhidrazina;
- A reacționează cu reactantul Fehling și formează un precipitat cărămiziu;
- B nu reacționează cu reactivul Fehling.

Să se identifice izomerii A și B.

19.4. Despre doi izomeri A și B se cunosc următoarele informații:

- au formula moleculară C_3H_6O și catenă aciclică;
- formează prin hidrogenare în prezență de Ni doi compuși care sunt izomeri de poziție;
- A decolorează soluția de Br_2 și reactivul Baeyer și schimbă în verde culoarea soluției acide de $K_2Cr_2O_7$;
- A reacționează cu metalele alcaline;
- B nu decolorează reactivul Baeyer și nu schimbă culoarea soluției acide de $K_2Cr_2O_7$;
- B formează un precipitat colorat cu DNPH, dar nu reduce reactivul Tollens.

Să se identifice izomerii A și B.

19.5. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:

- are catenă liniară;
- este un compus dihalogenat;
- nu decolorează soluția de Br_2 și nici reactivul Baeyer;
- prin combustia unei probe de A cu masa de 4,23 g s-au obținut 3,36 L (c.n.) de CO_2 și 2,7 g de apă;
- prin tratarea cu $AgNO_3$ a soluției obținute în urma mineralizării cu sodiu a 4,23 g de A, s-au separat 8,61 g de precipitat alb care se dizolvă în soluție de NH_3;
- prin hidroliza în mediu bazic a compusului A se obține un compus organic B care formează un precipitat colorat cu DNPH, nu reduce reactivul Fehling și formează un compus cristalin de culoare galbenă în reacție cu iodul în mediul bazic.

Să se identifice compusul A.

19.6. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:

- are masa molară μ=92,5 g/mol;
- conține 38,918% C, 5,405% H, procente de masă, restul O și Cl;
- după mineralizarea cu Na a unei probe de A cu masa de 4,625 g și tratarea soluției rezultate cu $AgNO_3$, s-au separat 7,175 g de precipitat alb;
- formează prin hidroliză în mediu acid un compus B care reacționează cu $NaHCO_3$ cu degajare de CO_2 și cu Mg cu degajare de H_2.

Să se identifice compusul A.

19.7. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:

- are compoziția procentuală de masă: 45,569% C, 3,797% H; 20,253% S și 30,379% O;
- după mineralizarea cu Na a 0,01 moli de compus A și tratarea soluției rezultate cu $(CH_3COO)_2Pb$, s-au separat 2,39 g de precipitat negru;
- se dizolvă într-o soluție de NaOH;

- reacționează cu efervescență cu o soluție de $NaHCO_3$;
- reacționează cu o soluție de CH_3—COONa cu emanarea mirosului de oțet;
- deplasează acidul sulfuric din Na_2SO_4.

Să se identifice compusul organic A.

19.8. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:
- are raportul de masă C:H:N = 12:3,5:7;
- cantitatea de oxigen stoechiometric necesară combustiei unui mol de A este de 3,75 moli;
- reacționează cu HCl;
- colorează în roz fenolftaleina;
- reacționează cu CH_3—COCl și formează un compus B în prezența căruia fenolftaleina rămâne incoloră;
- reacționează cu HNO_2 formând un alcool.

Să se identifice compusul A.

Teste tip A

19.9. Despre o hidrocarbură A se cunosc următoarele informații:
- are NE=2;
- decolorează soluția de Br_2 și reactivul Baeyer;
- nu reacționează cu $[Ag(NH_3)_2]OH$ și $[Cu(NH_3)_2]Cl$.

Hidrocarbura A poate fi:
A) o alchenă;
B) o cicloalchenă;
C) o enină;
D) o alcadienă;
E) o alchină cu triplă legătură la marginea catenei;
F) o alchină cu triplă legătură în interiorul catenei.

19.10. Despre un compus cu oxigenul A se cunosc următoarele informații:
- are NE=4;
- dă o coloratie albastră în prezență de $FeCl_3$;
- reacționează cu NaOH și Na_2CO_3, dar nu reacționează cu $NaHCO_3$.

Compusul A poate fi:
A) fenolul; D) anilina;
B) un cresol; E) acidul benzoic;
C) alcoolul benzilic; F) acidul picric.

19.11. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:
- are formula moleculară de tipul $C_xH_yO_4$;
- are NE=2;
- reacționează cu NaOH, cu CH_3OH în mediu acid și cu soluția de $NaHCO_3$ cu efervescență.

Compusul A poate fi:
A) un acid dicarboxilic aromat;
B) acidul oxalic;
C) un compus carbonilic;
D) acidul propandioic;
E) un acid dioxocarboxilic;
F) un fenol tetrahidroxilic.

Teste tip B

19.12. Un compus A reacționează cu 2,4-dinitrofenilhidrazina, cu reactivul Tollens, cu soluția alcalină de iod. Compusul A poate fi:
A) 3-pentanona;
B) benzencarbaldehida;
C) etanalul;
D) etanolul;
E) acidul etanoic.

19.13. Despre un compus A se cunosc următoarele informații;
- are formula moleculară de tipul $C_xH_{x+1}N$ și NE=4;
- se dizolvă într-o soluție de HCl;
- în reacție cu $NaNO_2$ și HCl la 0-5°C, formează un compus B care reacționează cu C_6H_5—OH formând un compus colorat.

Compusul A este:
A) 1-naftalenamina;
B) difenilamina;
C) 1,4-benzendiamina;
D) anilina;
E) N,N-dimetilbenzenamina.

19.14. Un compus macromolecular natural dă o colorație albastră când este tratat cu o soluție apoasă de I_2 și KI. Compusul poate fi:
A) celuloza; D) cauciucul natural;
B) o proteină; E) amiloza.
C) amilopectina;

19.15. O probă de polizaharidă separată din plante este dizolvată în reactivul Schweitzer. Lichidul vâscos obținut este diluat cu apă și acidulat cu acid clorhidric, obținându-se un precipitat alb.
Polizaharida poate fi:
A) celuloza; D) glicogenul;
B) zaharoza; E) lactoza.
C) amiloza;

19.16. O hexoză formează oglinda de argint în reacție cu reactivul Tollens, formează prin reducere un singur hexitol și se oxidează cu apa de brom. Hexoza poate fi:
A) fructoza; D) o cetohexoză;
B) o aldohexoză; E) riboza.
C) zaharoza;

19.17. Un compus A cu funcțiuni mixte obținut prin hidroliza unui compus macromolecular natural dă o colorație albastră cu $CuSO_4$ și o colorație galbenă cu soluția concentrată de HNO_3. Compusul A poate fi:
A) orice aminoacid; D) fructoza;
B) glucoza; E) glicina.
C) fenilalanina;

Teste tip

19.18. Despre un compus organic A se cunosc următoarele informații:
- dacă se tratează cu $AgNO_3$ soluția obținută după mineralizarea cu Na, se obține un precipitat alb-gălbui, care se dizolvă greu în NH_3;
- formează prin hidroliză un compus organic care reacționează cu o soluție de $NaHCO_3$ cu efervescență.

Compusul A poate fi:
1. un compus diclorurat;
2. o bromură de acil;
3. iodoformul;
4. un compus tribromurat geminal.

19.19. Despre un compus organic a se cunosc informațiile:
- prin tratarea soluției obținute după mineralizarea cu Na cu $FeSO_4$ și $FeCl_3$ se obține un precipitat albastru de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$;
- prin reducere cu Fe și HCl formează un compus B care poate forma compuși colorați prin diazotare și cuplare.

Compusul A poate:
1. p-nitrotoluen;
2. nitrat de celuloză;
3. 1-nitronaftalină;
4. trinitrat de glicerină.

19.20. Se poate obține un precipitat de culoare neagră prin tratarea cu $(CH_3COO)_2Pb$ a soluției rezultate din mineralizarea cu Na, în cazul compușilor:
1. acid 1,3-benzendisulfonic;
2. un detergent anionic de tipul $CH_3—(CH_2)_n—O—SO_3Na$;
3. cisteină;
4. celuloză.

19.21. Despre o hidrocarbură A se cunosc următoarele informații:
- decolorează soluția de brom și reactivul Baeyer;
- formează un precipitat roșu - violet în reacție cu $[Cu(NH_3)_2]Cl$.

Hidrocarbura A poate fi:
1. propena; 3. butadiena;
2. propina; 4. acetilena.

20

Efecte electronice şi mecanisme de reacţie

Efecte electronice

Polaritatea legăturilor covalente şi a moleculelor organice

• În compuşii organici, predomină legăturile covalente, care pot fi nepolare sau polare în funcţie de electronegativităţile atomilor implicaţi în legătură.

Electronegativitatea unui element, notată cu χ, este o mărime care măsoară capacitatea atomului unui element, făcând parte dintr-un compus, de a atrage electroni înspre el.

O legătură covalentă A—B poate fi:

- nepolară, dacă $\chi_A - \chi_B = 0$, situaţie în care electronii puşi în comun sunt simetric repartizaţi între cei doi atomi;

- polară, dacă $\chi_A - \chi_B \neq 0$, situaţie în care electronii puşi în comun sunt deplasaţi în orbitalul molecular de legătură spre atomul cu electronegativitate mai mare, unde apare o densitate de electroni mai mare ($A^{\delta+}$–$B^{\delta-}$), măsurată prin sarcina electrică fracţionară δ ($\delta<1$).

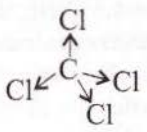
Între legătura pur ionică (exemplu Cs^+F^-) şi legătura covalentă nepolară (exemplu H—H), se situează legătura covalentă polară (exemplu H—Cl), care se consideră că este o legătură cu caracter parţial ionic.

• Polaritatea unei legături covalente se măsoară prin mărimea fizică numită moment de dipol sau moment electric, notată cu μ şi definită de relaţia: $\mu = d \cdot \delta$, unde d este distanţa dintre centrele de sarcini electrice de semn contrar şi δ este valoarea sarcinii electrice apărută la cei doi atomi în urma deplasării electronilor puşi în comun. Momentul de dipol este o mărime vectorială şi se reprezintă printr-un vector orientat de-a lungul axei legăturii covalente de la centrul de sarcină pozitivă la centrul de sarcină negativă (exemplu: $H^{\delta+} \rightarrow Cl^{\delta-}$). Uzual momentul electric se măsoară în debye, notat cu D ($1D = 3{,}336 \cdot 10^{-30}$ Cm). Momentele de dipol ale câtorva legături covalente întâlnite în compuşii organici sunt:

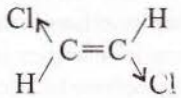
C—N (1D), C—O (1,2D), C—Cl (1,9D), C—Br (1,8D), O—H (1,5D), N—H (1,3D)

Legăturile foarte slab polare C—H sunt considerate practic nepolare.

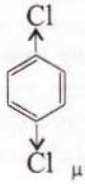
• Moleculele compuşilor organici care conţin numai legături covalente nepolare sunt molecule nepolare. De exemplu, moleculele alcanilor sunt nepolare. Moleculele compuşilor organici care conţin legături covalente polare şi care sunt simetrice au momentul de dipol rezultant zero şi sunt molecule nepolare. De exemplu, au molecule nepolare: tetraclorometanul, trans-1,2-dicloroetena, 1,4-diclorobenzenul.



$\mu = 0$

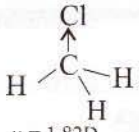


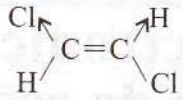
$\mu = 0$

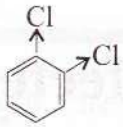


$\mu = 0$

Moleculele compușilor organici care au legături covalente polare și care sunt nesimetrice au momentul de dipol rezultant diferit de zero și sunt polare. De exemplu, au molecule polare: clorometanul, cis-1,2-dicloroetena, 1,2-diclorobenzenul.


μ = 1,82D


μ = 1,86D


μ = 2,26D

Efecte inductive

• În molecula n-butanului, de exemplu, legăturile covalente σ C—C sunt nepolare. În molecula 1-clorobutanului, legătura C—Cl este polară ($C^{\delta+}$—$Cl^{\delta-}$), iar câmpul electric creat de dipolul legăturii C—Cl determină o polarizare a următoarelor legături σ C—C.

$\overset{\delta_3^+}{C} \rightarrow \overset{\delta_2^+}{C} \rightarrow \overset{\delta_1^+}{C} \rightarrow \overset{\delta^+}{C} \rightarrow \overset{\delta^-}{Cl}$ unde $\delta_3 < \delta_2 < \delta_1 < \delta$

Un efect asemănător îl are și polaritatea legăturii $C^{\delta-}$—$Mg^{\delta+}$ din clorura de butil magneziu.

$\overset{\delta_3^+}{C} \leftarrow \overset{\delta_2^+}{C} \leftarrow \overset{\delta_1^+}{C} \leftarrow \overset{\delta^-}{C} \leftarrow \overset{\delta^+}{MgCl}$ unde $\delta_3 < \delta_2 < \delta_1 < \delta$

Polarizarea unor legături covalente σ, care în mod obișnuit ar trebui să fie nepolare, indusă de câmpul electric al dipolului unei legături covalente polare ($C^{\delta+}$—$X^{\delta-}$ sau $C^{\delta-}$—$X^{\delta+}$) din vecinătate reprezintă efectul inductiv. Atomul X atrăgător de electroni sau atomul Y respingător de electroni care determină acest efect este numit atom cheie.

Efectul inductiv se notează cu I și se reprezintă printr-o săgeată (→), vârful săgeții fiind orientat spre atomul atrăgător de electroni, cu electronegativitate mai mare.

Atomul de hidrogen nu produce efecte inductive.

Un element X, cu electronegativitate mai mare decât hidrogenul, determină un efect inductiv atrăgător de electroni, notat –I.

Exemplu: $CH_3—CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow \overset{\delta^+}{C}H_2 \rightarrow \overset{\delta^-}{O}H$ (–I)

Un element Y, mai puțin electronegativ decât hidrogenul, determină un efect inductiv respingător de electroni, notat +I.

Exemplu: $CH_3—CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow CH_2 \leftarrow \overset{\delta^-}{C}H_2 \leftarrow \overset{\delta^+}{M}gCl$ (+I)

După 3-4 atomi de carbon, efectul inductiv nu se mai manifestă.

Efectul inductiv existent permanent într-o moleculă organică și datorat unor legături covalente polare ($C^{\delta+}$—$X^{\delta-}$ sau $C^{\delta-}$—$Y^{\delta+}$) este numit efect inductiv static și este notat cu –Is și respectiv +Is.

Efectul inductiv apărut ocazional sub influenta unui câmp electric exterior datorat reactantului, solventului sau catalizatorului este numit efect inductiv dinamic și este notat cu –Id sau +Id. În unele cazuri, efectul inductiv dinamic poate accentua efectul inductiv static.

• Intensitatea efectului inductiv depinde de mai mulți factori: caracterul electronegativ al atomului cheie, gradul de substituție cu radicali alchil a atomului cheie, starea de hibridizare a atomilor de carbon din legăturile multiple, existența unor legături covalente coordinative între atomul cheie și alți atomi, existența sarcinilor electrice la atomul cheie etc.

Efectul inductiv respingător de electroni (+Is) crește astfel:

a) —R < —MgX (scade electronegativitatea atomului cheie);

b) $-CH_3 < -CH_2-CH_3 < -\underset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-CH_3 < -\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3$ (crește gradul de substituție al atomului de C sp^3);

c) $-S^- < -O^- < -N^-R$ (anionii determină efecte +Is mari).

Efectul inductiv atrăgător de electroni (–Is) crește astfel:

a) $-SH < -NH_2 < -OH < -X$ (F, Cl, Br, I) $< -NO_2$;

b) $-NR_2 < -NHR < -NH_2$ sau $-O-R < -OH$ (efectul +Is al radicalului alchil micșorează efectul –Is al oxigenului sau azotului);

c) $-I < -Br < -Cl < -F$ (crește electronegativitatea halogenilor);

d) $-CH=CH_2 < -C_6H_5 < -C\equiv CH$ (caracterul electronegativ al carbonului crește în ordinea C sp^2 < C sp, cu cât orbitalul hibrid conține o proporție mai mare de orbital s);

e) $-CH=CH_2 < -CH=O$ sau $-C\equiv CH < -C\equiv N$ (oxigenul și azotul au electronegativitate mai mare decât carbonul);

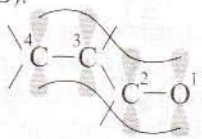
f) $-N=O < -N\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{matrix}$ (legătura covalentă coordinativă determină o mărire a sarcinii δ+ de la atomul de azot);

g) $-N^+R_3 < -O^-R_2$ (cationii determină efecte –Is mari).

Efecte electromere

Efectele electromere apar în moleculele compușilor organici în care există un orbital π extins și constă în deplasarea unor electroni π și a unor electroni neparticipanți la legătură în orbitalul π extins.

• De exemplu, în molecula acroleinei există două legături duble conjugate (formula A) și, prin urmare, un orbital π extins (formula B).

Ⓐ $CH_2=CH-CH=O$ Ⓑ  Ⓒ $CH_2-CH-CH=\ddot{O}:$

Ⓓ $\bar{C}H_2-CH=CH-\ddot{O}:$ Ⓔ $\overset{\delta}{C}H_2\cdots CH\cdots CH\cdots\overset{\delta}{O}$

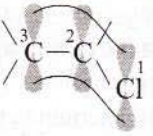
Sub influența atomului de oxigen, puternic atrăgător de electroni, electronii π din legătura dublă C=O sunt deplasați spre atomul de oxigen, ceea ce determină o deplasare a electronilor π din legătura dublă C=C în poziția C_2-C_3. Aceste deplasări de electroni sunt indicate prin săgeți curbe (formula C). Dacă deplasarea ar fi totală s-ar ajunge la structura indicată de formula D. Deplasarea acestor două perechi de electroni π, numită și conjugare π– π, nu este totală și prin urmare nici formula A și nici formula D nu indică distribuția reală a electronilor π în molecula acroleinei. Formulele A și D care indică un posibil aranjament al electronilor π se numesc formulele limită. Formula care indică distribuția reală a electronilor π este structura de rezonanță (formula E), numită și hibrid de rezonanță, care se obține prin suprapunerea structurilor limită A și B.

Efectul electromer sau mezomer se reprezintă punând semnul ↔ între formulele limită.

$CH_2=CH-CH=O \leftrightarrow \bar{C}H_2-CH=CH-\ddot{O}:$

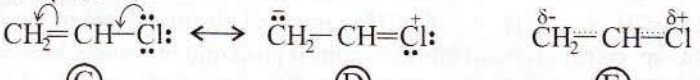
În acest caz, atomul de oxigen (atom cheie) exercită un efect electromer static atrăgător de electroni, notat –Es.

• În molecula clorurii de vinil (formula A), un orbital p dielectronic al atomului de clor este implicat în formarea unui orbital π extins (formula B).

Ⓐ $CH_2=CH-Cl$ Ⓑ 

Perechea de electroni neparticipanți la legătură (electroni p) este deplasată spre atomul de carbon din poziția 2, ceea ce determină o deplasare a electronilor π din legătura C=C spre atomul de carbon din poziția 3.

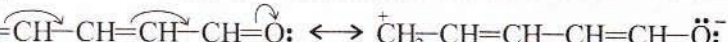
În acest caz, apare o conjugare p– π, reprezentată prin formulele limită C și D și prin structura de rezonanță E.



Ⓒ Ⓓ Ⓔ

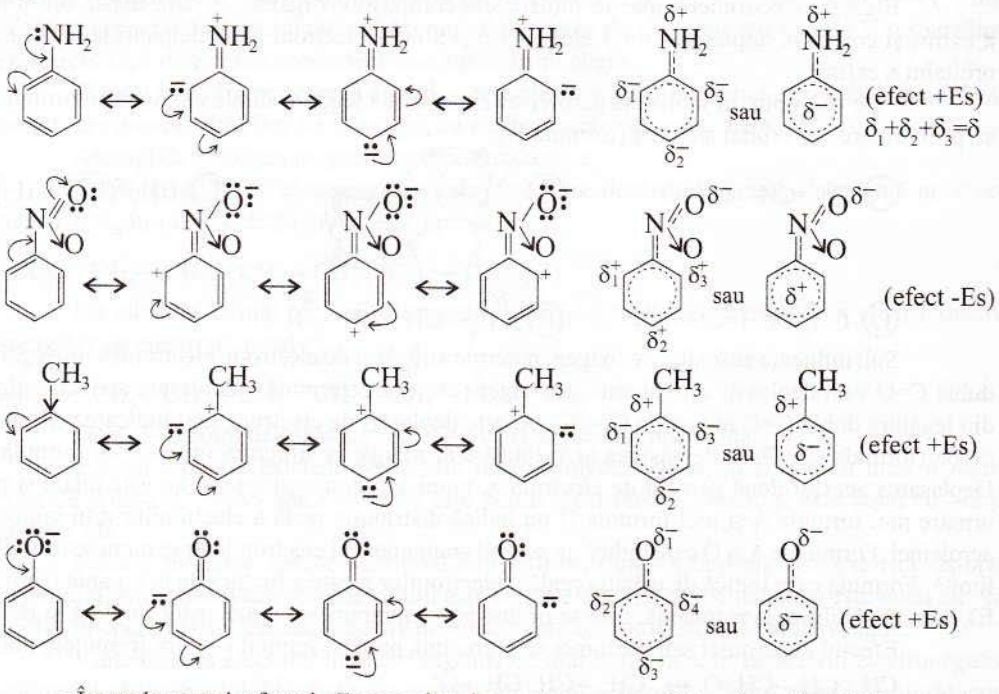
Atomul de clor (atom cheie) exercită un efect electromer static respingător de electroni, notat +Es.

• Spre deosebire de efectul inductiv, care descrește rapid cu mărirea distanței față de atomul cheie, efectul electromer se poate manifesta cu intensități apropiate la distanțe mari față de atomul cheie.

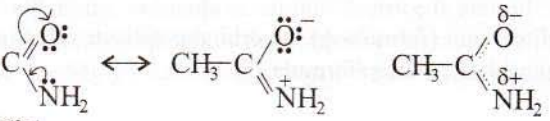
Exemplu: 

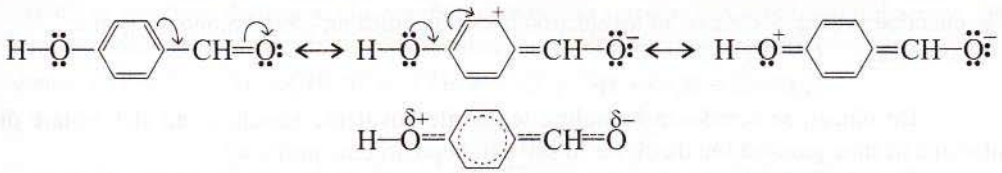
• Efectele –Es și +Es se întâlnesc la mulți compuși aromatici.

Exemple:



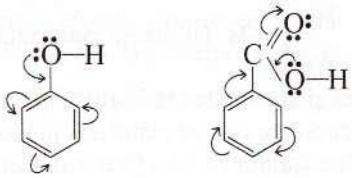
• În unele cazuri, efectul –Es exercitat de un atom se completează cu efectul +Es exercitat de alt atom.

Exemple: 



• Mai simplu, deplasările de electroni implicate în efectul electromer pot fi reprezentate numai prin săgeți curbe.

Exemple: $CH_3-CH=CH-\ddot{O}-CH_3$



• Ca și în cazul efectului inductiv, intensitatea efectului electromer depinde de mai mulți factori.

Efectul electromer respingător de electroni (+Es) crește astfel:

a) —I < —Br < —Cl < —F (scade volumul orbitalilor p);

b) —F < —OH < $—NH_2$ (scade caracterul electronegativ);

c) $—NH_2$ < —NHR < $—NR_2$ și —OH < —OR (efectul +Is al radicalilor alchil, micșorează caracterul atrăgător de electroni al N și O);

d) —NH—CO—R < $—NH_2$;

e) —OH < $—O^-$ (anionii au efecte +Es mari).

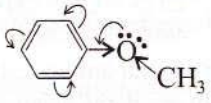
Efectul electromer atrăgător de electroni (–Es) crește astfel:

a) $=CR_2$ < =NR < =O și ≡CR < ≡N (crește caracterul electronegativ);

b) —COOH < —NO < $—NO_2$;

c) $—C^+H_2$, $—N^+H_3$ (cationii exercită efecte –Es mari).

• În multe molecule organice, se manifestă atât efectul inductiv, care presupune deplasări ale electronilor din legăturile σ, cât și efectul electromer, care presupune deplasări ale electronilor π sau p într-un orbital π extins. Aceste efecte pot acționa în același sens sau pot fi contrare.

Exemple: $CH_3\rightarrow CH=CH-C(=\ddot{O}:)-CH_3$ $\quad$ $CH_3\rightarrow CH=CH-\ddot{F}:$ $\quad$ 

Efectele electronice (inductiv și electromer) din moleculele compușilor organici sunt responsabile de multe aspecte legate de structura și comportamentul chimic al compușilor organici. Ele pot influența: stabilitatea unor intermediari ai reacțiilor chimice, mecanismele de reacție și orientarea unor reacții chimice, accentuarea sau diminuarea unor proprietăți.

Mecanisme de reacție

Intermediari de reacție

Desfășurarea unei reacții chimice implică desfacerea unor legături și formarea altora noi.

Scindarea unei legături covalente poate avea loc în două moduri: homolitic și heterolitic și depinde de mai mulți factori: polaritatea legăturii, efectele electronice din moleculă, natura solventului, catalizatorii, condițiile de reacție.

• În scindarea homolitică: A — B ⇌ A• + B•, fiecare atom al legăturii preia unul dintre cei doi electroni puși în comun. Se obțin atomi sau radicali, care sunt specii chimice neutre din

punct de vedere electric ce au un electron necuplat, adică un orbital monoelectronic.

Exemple: $Cl—Cl \rightleftharpoons Cl\bullet + Cl\bullet$

$H_3C—H \rightleftharpoons H_3C\bullet + H\bullet$

De obicei, se scindează homolitic legăturile covalente nepolare sau slab polare din substanțe în stare gazoasă sau dizolvate în solvenți nepolari bine purificați.

În radicalii alchil, atomul de carbon care este centrul radicalic este hibridizat sp^2. Electronul necuplat se află în orbitalul p nehibridizat orientat perpendicular pe planul axelor legăturilor σ.

Exemplu: (structura radicalului $CH_3\bullet$)

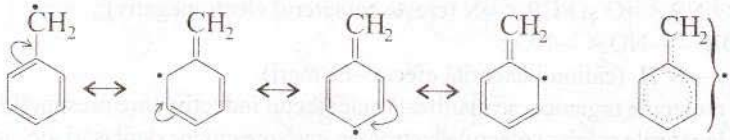
Formarea și stabilitatea radicalilor hidrocarbonați sunt puternic influențate de efectele inductive sau electromere care se manifestă în molecula lor.

În cazul radicalilor alchil, efectele inductive respingătoare de electroni ale ramificațiilor conduc la o mărire a densității de electroni de la atomul de carbon care este centrul radicalic și, în felul acesta, la o micșorare a deficitului de electroni și a caracterului radicalic și la o mărire a stabilității radicalului.

Exemplu: $CH_3\bullet < CH_3{-}CH_2\bullet < CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}H\bullet < CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}}\bullet$

În cazul radicalilor alil și benzil, efectele electromere conduc la o repartizare a caracterului radicalic în mai multe centre și, în felul acesta, la o mărire a stabilității acestor radicali.

$CH_2{=}CH{-}\dot{C}H_2 \longleftrightarrow \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \qquad \dot{C}H_2{-}CH{=}CH_2$



Stabilitatea radicalilor hidrocarbonați crește în ordinea:

$CH_3\bullet \approx CH_2{=}CH\bullet < R{-}CH_2\bullet < R_2CH\bullet < R_3C\bullet < CH_2{=}CH{-}CH_2\bullet \approx C_6H_5{-}CH_2\bullet$

radical: metil vinil primar secundar terțiar alil benzil

În această ordine scade reactivitatea lor.

• În scindarea heterolitică: $A—B \rightleftharpoons A\!:^- + B^+$, unul dintre atomii legăturii preia perechea de electroni pusă în comun și se transformă într-un ion negativ (anion), iar celălalt atom, rămas deficitar în electroni, devine ion pozitiv (cation).

Exemple: $H—Cl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$

$(CH_3)_3C—Cl \rightleftharpoons (CH_3)_3C^+ + Cl^-$

De obicei, se scindează heterolitic legăturile covalente polare din substanțe dizolvate în solvenți polari care favorizează formarea ionilor. Carbocationii au la unul dintre atomii de carbon un orbital neocupat cu electroni. Acest atom de carbon este hibridizat sp^2, iar orbitalul neocupat cu electroni este orbitalul p nehibridizat.

Exemplu: (structura carbocationului CH_3^+)

Formarea și stabilitatea carbocationilor sunt puternic influențate de efectele inductive sau electromere care se manifestă în molecula lor.

Efectele inductive respingătoare de electroni ale radicalilor alchil conduc la o mărime a

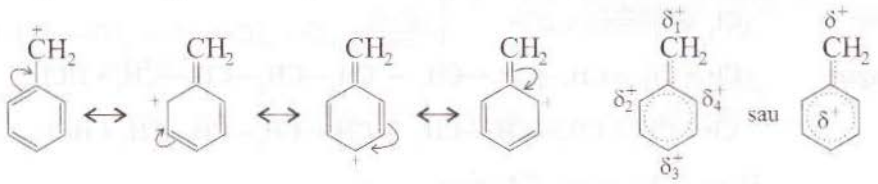
densităţii de electroni de la atomul de carbon care poartă sarcina pozitivă şi, în felul acesta, la o micşorare a deficitului de electroni şi la o mărire a stabilităţii carbocationului.

Exemple: $CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 < CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H{\leftarrow}R < CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{R}{\uparrow}}{\overset{+}{C}}{\leftarrow}R$

$$\overset{+}{C}H_3 < CH_3{\rightarrow}\overset{+}{C}H_2 < CH_3{\rightarrow}\underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{\overset{+}{C}H} < CH_3{\rightarrow}\underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{\overset{\overset{CH_3}{\downarrow +}}{C}}$$

În cazul carbocationilor de tip alil şi benzil, efectele electromere conduc la o repartizare a deficitului de electroni în mai multe centre şi, în felul acesta, la o mărire a stabilităţii acestor radicali.

$$CH_2{=}CH{-}\overset{+}{C}H_2 \longleftrightarrow \overset{+}{C}H_2{-}CH{=}CH_2 \qquad \overset{\frac{1}{2}+}{C}H_2{-}CH{-}\overset{\frac{1}{2}+}{C}H_2$$



Stabilitatea carbocationilor creşte în ordinea:

$CH_3^+ < R{-}CH_2^+ < R_2CH^+ < R_3C^+ < CH_2{=}CH{-}CH_2^+ \approx C_6H_5{-}CH_2^+$

În această ordine scade reactivitatea carbocationilor.

Carbanionii conţin la unul dintre atomii de carbon un orbital ocupat cu doi electroni sau, altfel spus, o pereche de electroni neparticipanţi la legătură. De regulă, carbanionii sunt baze foarte tari şi se întâlnesc mai rar ca intermediari în reacţiile compuşilor organici.

• Atomii liberi, radicalii liberi, anionii şi cationii rezultaţi din scindarea legăturilor covalente sunt specii chimice mai puţin stabile şi, prin urmare, mai reactive decât substanţele din care provin. Ei apar ca intermediari în reacţiile chimice, se formează într-o primă etapă a procesului şi se consumă în următoarea etapă.

• Mecanismul unei reacţii chimice este dat de succesiunea etapelor prin care se ajunge de la substratul organic şi reactant la produşii de reacţie. De regulă, un fragment rezultat din scinderea reactantului atacă substratul organic şi, în funcţie de structura sa, determină scinderea homolitică sau heterolitică a unei legături din substratul organic.

Atomii sau radicalii liberi vor determina scindări homolitice cu apariţia altor atomi sau radicali liberi ca intermediari. Aceste reacţii au un mecanism radicalic.

Cationii, având deficit de electroni, prezintă afinitate pentru anioni sau pentru centrele cu densitate de electroni ridicată. Se numesc agenţi electrofili şi vor determina mecanisme electrofile. Agenţi electrofili pot fi şi unele molecule cu deficit de electroni (SO_3) sau molecule polare (HCl, HBr, HI).

Anionii, având surplus de electroni, prezintă afinitate pentru cationi sau pentru centrele cu densitate de electroni scăzută. Se numesc agenţi nucleofili şi vor determina mecanisme nucleofile. Agenţi nucleofili pot fi şi unele molecule care conţin un atom ce posedă o pereche de electroni neparticipanţi la legătură (NH_3, RNH_2, ROH, H_2O).

• După numărul de specii chimice participante la reacţie în etapa lentă determinantă de viteză, reacţiile pot fi: monomoleculare, dimoleculare sau trimoleculare.

Substituţia radicalică (SR)

• Substituţiile radicalice (SR) sunt reacţii în lanţ şi desfăşurarea lor presupune trei

etape:

- etapa de inițiere, în care, de regulă, moleculele reactantului se scindează homolitic în anumite condiții de reacție (lumină, temperaturi ridicate, inițiatori) generând atomi sau radicali liberi;

- etapa de propagare, în care fragmentele radicalice ale reactantului atacă moleculele substratului organic producând scindarea homolitică a unor legături covalente și generând produsul de reacție și radicali ai substratului organic, care atacă noi molecule de reactant generând noi radicali ai reactantului care vor continua succesiunea acestor reacții;

- etapa de întrerupere, în care radicalii reacționează între ei conducând la molecule stabile ce nu mai pot continua lanțul de reacție.

De exemplu, pentru clorurarea fotochimică a butanului, mecanismul de reacție este:

Inițiere: $Cl_2 \xrightleftharpoons{\text{(lumină sau t°C)}} 2Cl\bullet$

Propagare:

$Cl\bullet + CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 + HCl$

$Cl\bullet + CH_3—CH_2—CH_2—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_3 + HCl$

$CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 + Cl_2 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—\underset{Cl}{CH_2} + Cl\bullet$

$CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3—CH_2—\underset{Cl}{CH}—CH_3 + Cl\bullet$

Întrerupere:

$Cl\bullet + Cl\bullet \rightarrow Cl_2$

$CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 + Cl\bullet \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—\underset{Cl}{CH_2}$

$CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_3 + Cl\bullet \rightarrow CH_3—CH_2—\underset{Cl}{CH}—CH_3$

$2CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 \rightarrow CH_3—(CH_2)_6—CH_3$

$2CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—\underset{CH_3}{CH}—\underset{CH_3}{CH}—CH_2—CH_3$

$CH_3—CH_2—CH_2—\dot{C}H_2 + CH_3—CH_2—\dot{C}H—CH_3 \rightarrow CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—\underset{CH_3}{CH}—CH_2—CH_3$

• Reacțiile alcanilor cu halogenii (Cl_2 sau Br_2) sunt reacții de SR și au loc în prezența luminii puternice sau la întuneric și temperaturi ridicate: 300 - 600°C (vezi pag. 35, 36).

În cazul alcanilor care au atomi de hidrogen echivalenți între ei, se obține un singur compus monohalogenat.

Exemplu: $CH_3—\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}—CH_3 + Br_2 \xrightarrow{\text{(lumină)}} CH_3—\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}—CH_2—Br + HBr$

2,2-dimetilpropan (neopentan) — 1-bromo-2,2-dimetilpropan (bromură de neopentil)

În cazul celorlalți alcani, reacția de halogenare este neorientată. Poate fi substituit hidrogenul de la oricare atom de carbon și rezultă un amestec de izomeri de poziție. Proporția acestor izomeri în amestecul final depinde de mai mulți factori: reactivitatea atomului de hidrogen,

reactivitatea halogenului, temperatura de lucru, stabilitatea radicalilor alchil.

Reactivitatea atomilor de hidrogen în reacția de halogenare prin SR, care este apreciată prin viteza cu care sunt substituiți acești atomi, depinde de tăria legăturii C—H și de stabilitatea radicalului alchil (R•) și crește în ordinea:

H—C primar < H—C secundar < H—C terțiar

Prin urmare, în amestecul de reacție, se află în cantitate mai mare izomerii cu halogenul legat de un atom de carbon terțiar sau secundar.

Fiind foarte reactiv, clorul atacă toți atomii de hidrogen, în timp ce bromul, mai puțin reactiv decât clorul, atacă atomii de hidrogen mai reactivi și este, în acest mod, mai selectiv decât clorul. De aceea, compușii bromurați terțiari și secundari se obțin în proporție mai mare decât compușii clorurați corespunzători.

Exemple: $\underset{\text{n-butan}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_3} + Cl_2 \xrightarrow[-HCl]{\text{(lumină)}}$

$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{Cl}{CH_2}$ 1-clorobutan (29%)

$CH_3—CH_2—\underset{Cl}{CH}—CH_3$ 2-clorobutan (71%)

$\underset{\text{n-butan}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_3} + Br_2 \xrightarrow[-HBr]{\text{(lumină)}}$

$CH_3—CH_2—CH_2—\underset{Br}{CH_2}$ 1-bromobutan (2%)

$CH_3—CH_2—\underset{Br}{CH}—CH_3$ 2-bromobutan (98%)

S-a demonstrat că, la temperatura camerei, în prezența luminii, reactivitatea relativă a atomilor de hidrogen în reacția de clorurare este: 1 (H—C primar), 3,8 (H—C secundar), 5 (H—C terțiar). Aceste valori arată, de exemplu, că un atom de hidrogen legat de un atom de carbon secundar este de 3,8 ori mai reactiv decât un atom de hidrogen legat de un atom de carbon primar. Utilizând reactivitățile relative, se poate calcula cu aproximație conținutul în izomeri al amestecului rezultat din reacția de halogenare după următoarele relații:

pentru RCH_2Cl: $\dfrac{x \cdot 1 \cdot 100}{x \cdot 1 + y \cdot 3{,}8 + z \cdot 5}$

pentru R_2CHCl: $\dfrac{y \cdot 3{,}8 \cdot 100}{x \cdot 1 + y \cdot 3{,}8 + z \cdot 5}$

pentru R_3CCl: $\dfrac{z \cdot 5 \cdot 100}{x \cdot 1 + y \cdot 3{,}8 + z \cdot 5}$

unde: x = numărul de atomi de H legați de atomi de C primari;
y = numărul de atomi de H legați de atomi de C secundari;
z = numărul de atomi de H legați de atomi de C terțiari.

De exemplu, în cazul clorurării n-butanului:

- procentul de 1-clorobutan este: $\dfrac{6 \cdot 1 \cdot 100}{6 \cdot 1 + 4 \cdot 3{,}8} = 28{,}3\%$;

- procentul de 2-clorobutan este: $\dfrac{4 \cdot 3{,}8 \cdot 100}{6 \cdot 1 + 4 \cdot 3{,}8} = 71{,}69\%$.

În reacția de bromurare la 125°C, reactivitatea relativă a atomilor de hidrogen este: 1 (H—C primar), 82 (H—C secundar), 1600 (H—C terțiar).

În cazul bromurării n-butanului:

- procentul de 1-bromobutan este: $\dfrac{6 \cdot 1 \cdot 100}{6 \cdot 1 + 4 \cdot 82} = 1{,}79\%$;

- procentul de 2-bromobutan este: $\frac{4 \cdot 82 \cdot 100}{6 \cdot 1 + 4 \cdot 82} = 98,2\%$.

• Reacție SR este și halogenarea în poziția alilică (vezi pag. 54, 55), de exemplu, bromurarea 1-butenei la temperaturi ridicate.

$$CH_3—CH_2—CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{-HBr} \underset{\text{1-butenă}}{CH_3—\underset{Br}{CH}—CH=CH_2} + \underset{\text{3-bromo-1-butenă}}{CH_3—CH=CH—\underset{Br}{CH_2}} \quad \underset{\text{1-bromo-2-butenă}}{}$$

Mecanismul este:

Inițiere: $Br_2 \xrightleftharpoons{(t°C)} 2Br\bullet$

Propagare: $Br\bullet + CH_3—CH_2—CH=CH_2 \rightarrow CH_3—\dot{C}H_2—CH=CH_2 + HBr$

$CH_3—\dot{C}H—CH=CH_2 \leftrightarrow CH_3—CH=CH—\dot{C}H_2$

$CH_3—\dot{C}H—CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3—\underset{Br}{CH}—CH=CH_2 + Br\bullet$

$CH_3—CH=CH—\dot{C}H_2 + Br_2 \rightarrow CH_3—CH=CH—\underset{Br}{CH_2} + Br\bullet$

Întrerupere: $Br\bullet + Br\bullet \rightarrow Br_2$ etc.

Acest mecanism explică formarea 1-bromo-2-butenei alături de 3-bromo-1-butenă.

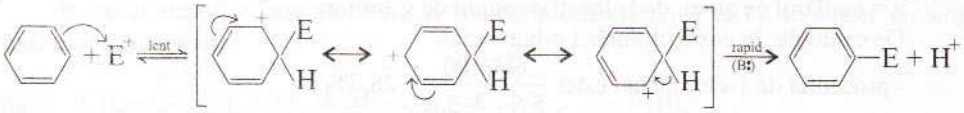
• Dacă din reacția de halogenare rezultă un compus organic ce are un atom de carbon asimetric, se obține un amestec racemic. Structura radicalului alchil (vezi pag. 316) permite atacul pe ambele părți cu aceeași probabilitate. De exemplu, din reacția de clorurare a butanului se obțin (R)-2-clorobutanul și (S)-2-clorobutanul în raport molar 1:1.

• Dintre reacțiile studiate decurg printr-un mecanism SR:
- reacțiile de halogenare fotochimică a alcanilor;
- reacțiile de halogenare în poziția alilică;
- reacțiile de halogenare în poziția alilică cu N-bromosuccinimidă (vezi pag. 55);
- reacțiile de halogenare în poziția benzilică (vezi pag. 105).

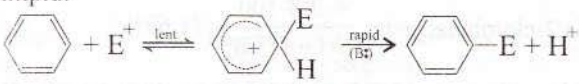
Substituția electrofilă (SE)

• Substituția electrofilă (SE) se întâlnește de regulă la compușii aromatici și rar la compușii alifatici.

O reacție SE la compușii aromatici: $Ar—H + E—A \rightarrow Ar—E + HA$, constă în înlocuirea unui atom de hidrogen din nucleul aromatic cu un fragment electrofil. Electronii π din nucleul aromatic împiedică un atac nucleofil și favorizează un atac electrofil. Mecanismul substituției SE este:



sau reprezentat mai simplu:



complex σ

Atomul de carbon din centrul de reacție își modifică starea de hibridizare de la sp^2 la sp^3 și prezintă 4 covalente σ, motiv pentru care starea de tranziție este numită complex σ. Prin cedarea

unui proton bazei (B:) din mediu de reacție, se reface sextetul aromatic și se formează produsul de reacție.

În cele mai multe cazuri, agentul electrofil (E^+) se obține în urma reacției dintre reactant și catalizator.

Exemple:

- reacția de halogenare: $:\ddot{B}r—\ddot{B}r: + FeBr_3 \rightarrow :\ddot{B}r—\ddot{B}r:—FeBr_3 \rightarrow :\ddot{B}r^+ + [FeBr_4]^-$
- reacția de alchilare: $R—Cl + AlCl_3 \rightarrow R^+ + [AlCl_4]^-$
- reacția de acilare: $R—COCl + AlCl_3 \rightarrow R—\overset{+}{C}=O + [AlCl_4]^-$
- reacția de nitrare: $HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$

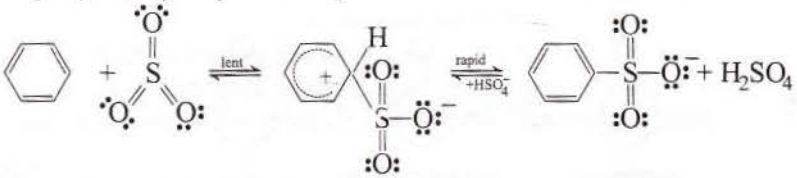
În final, catalizatorul se reface din reacția protonului expulzat cu baza din mediu de reacție.

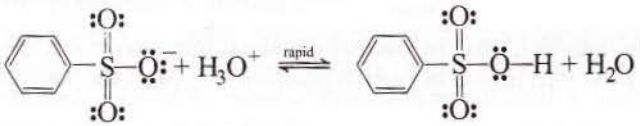
Exemple: $[AlCl_4]^- + H^+ \rightarrow AlCl_3 + HCl$

$HSO_4^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$

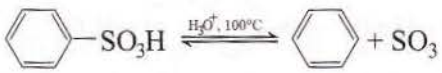
În cazul reacției de sulfonare, agentul electrofil este SO_3, moleculă cu deficit de electroni. Reacția este reversibilă, iar mecanismul este:

$2H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3 + H_3O^+ + HSO_4^-$





Reacția fiind reversibilă, în funcție de condițiile de reacție, poate să aibă loc și desulfonarea.

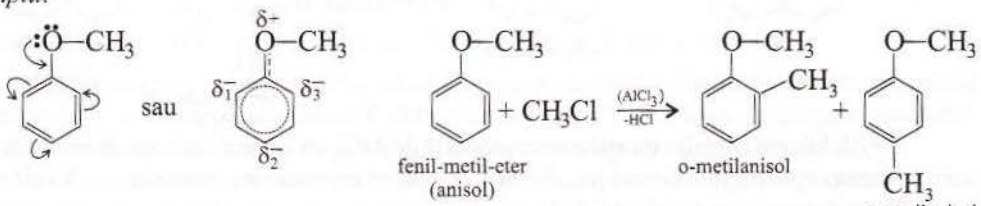


Așa se explică faptul că acidul o-hidroxibenzensulfonic, format inițial la sulfonarea fenolului alături de acidul p-hidroxibenzensulfonic, prin încălzire îndelungată se desulfonează și apoi trece în izomerul para, în care repulsiile dintre substituenți sunt mai mici (vezi pag. 151).

• Efectele electronice din nucleele aromatice orientează reacția de SE.

Un substituent de ordinul I, care determină un efect +Es, crează în pozițiile o, o' și p față de el densități electronice mărite (vezi pag. 314). Aceste poziții vor fi atacate prioritar de agentul electrofil și în felul acesta nucleul aromatic este mai reactiv în reacția de substituție, iar reacția de substituție este regioselectivă.

Exemplu:

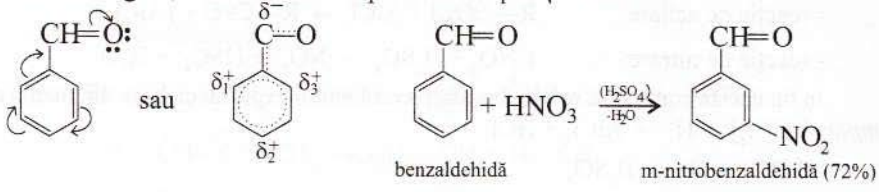


Cei doi izomeri o- și p-disubstituiți se formează în proporții diferite care depind de structura substituentului care orientează substituția și de natura reactantului. Într-o proporție mică va fi atacată și poziția meta, poziție defavorizată.

De exemplu, prin nitrarea toluenului se obține un amestec format din circa: 57% o-nitrotoluen, 40% p-nitrotoluen și 3% m-nitrotoluen (vezi pag. 103).

Un substituent de ordinul II, care are un efect -Es, crează în pozițiile o, o' și p față de el un deficit de electroni (vezi pag. 314). În acest fel, nucleul aromatic este dezactivat, iar agentul electrofil îl atacă mai greu, orientându-se cu prioritate în poziția meta.

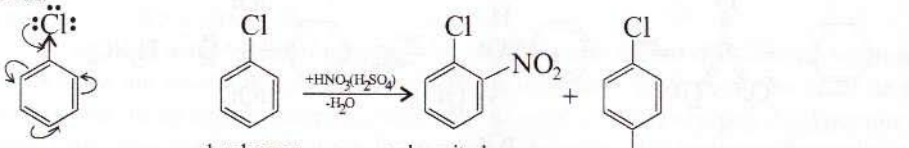
Exemplu:



benzaldehidă — m-nitrobenzaldehidă (72%)

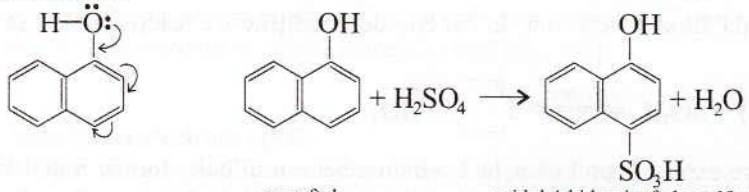
• Atomii de halogen produc pe nucleul aromatic un efect +Es și sunt substituenți de ordinul I, dar și un efect -Is puternic, manifestat pe legături σ, care dezactivează nucleul aromatic.

De aceea, clorobenzenul, de exemplu, dă mai greu reacții de substituție electrofilă decât benzenul.



clorobenzen — o-cloronitrobenzen (31%) — p-cloronitrobenzen (69%)

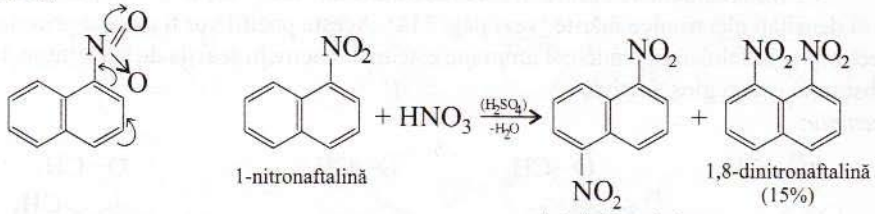
• Un substituent de ordinul I, aflat pe nucleul naftalinei într-o poziție α determină o densitate electronică mărită pe același nucleu în cealaltă poziție α. Aceasta este și poziția atacată de fragmentul electrofil.



α-naftol — acidul 4-hidroxinaftalensulfonic

Un substituent de ordinul II aflat pe nucleul naftalinei într-o poziție α determină un efect -Es care dezactivează nucleul pe care se află. Reactantul electrofil va ataca celălalt nucleu în una dintre pozițiile α.

Exemplu:



1-nitronaftalină — 1,8-dinitronaftalină (15%) — 1,5-dinitronaftalină (85%)

• Alchilarea arenelor cu alchene în prezență de $AlCl_3$ cu urme de apă sau în prezența unor acizi se bazează pe reacțiile de mai jos, din care rezultă un carbocation, care este agentul electrofil ce atacă nucleul aromatic (vezi pag. 321).

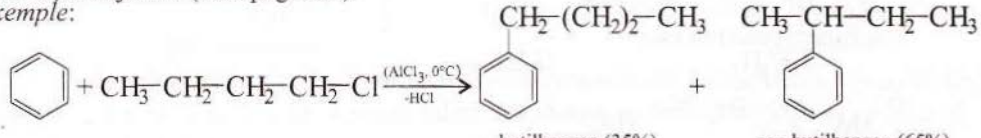
$AlCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HCl$

$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ (acid)

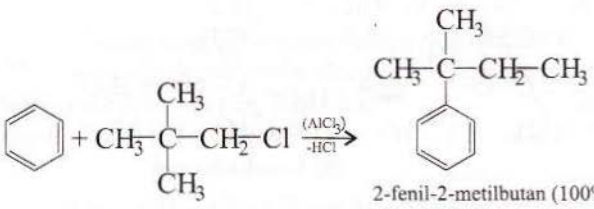
$R{-}CH{=}CH_2 + H^+ \rightleftharpoons R{-}\overset{+}{C}H{-}CH_3$

Stabilitatea carbocationilor formați ca intermediari în procesul de alchilare a arenelor și posibilitatea unora dintre ei de a trece în alți carbocationi mai stabili determină structura produsului de reacție majoritar (vezi pag. 327).

Exemple:



butilbenzen (35%) sec-butilbenzen (65%)



2-fenil-2-metilbutan (100%)

- Dintre reacțiile studiate decurg prin mecanism SE:
- halogenarea, alchilarea, acilarea, nitrarea și sulfonarea arenelor;
- reacția de cuplare a sărurilor de arendiazoniu cu amine sau fenoli.

Substituția nucleofilă (SN)

• Substituția nucleofilă (SN) presupune atacul unui agent nucleofil (Nu: sau Nu:$^-$) la atomul de carbon care conține un substituent (L) care poate fi înlocuit. Legătura C—L se rupe astfel încât perechea de electroni pusă în comun să rămână la substituentul L, care se desprinde ca anion ($:L^-$).

$Nu: + R{-}L \rightarrow Nu^+{-}R + :L^-$

$Nu:^- + R{-}L \rightarrow Nu{-}R + :L^-$

Exemple:

$:NH_3 + CH_3{-}I \rightarrow H_3N^+{-}CH_3 + I:^-$

$NC:^- + CH_3{-}Cl \rightarrow NC{-}CH_3 + Cl:^-$

Reactanți nucleofili pot fi: X^- (Cl^-, Br^-, I^-), HO^-, RO^-, NC^-, H_2O, NH_3, RNH_2, R_2NH, R_3N etc.

• În SN1 (substituție nucleofilă monomoleculară), în prima etapă, care este lentă determinantă de viteză, are loc scindarea legăturii R—L, iar în a doua etapă are loc formarea legăturii Nu—R.

$R{-}L \xrightarrow{lent} R^+ + :L^-$

$Nu: + R^+ \xrightarrow{rapid} Nu{-}R$

De exemplu, hidroliza clorurii de terț-butil este o reacție SN1.

$(CH_3)_3C{-}Cl \xrightarrow{lent} (CH_3)_3C^+ + Cl^-$

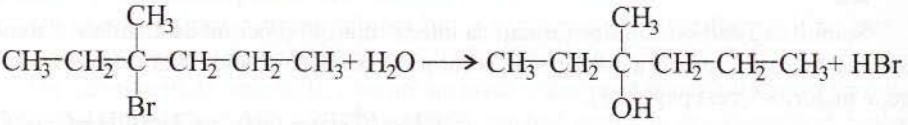
$(CH_3)_3C^+ + H_2O \xrightarrow{rapid} (CH_3)_3C{-}O^+H_2 \xrightarrow[+H_2O]{rapid} (CH_3)_3C{-}OH + H_3O^+$

În prima etapă, participă numai substratul organic (clorura de terț-butil) și viteza de reacție depinde numai de concentrația acestuia. Carbocationul format este reactiv și reacționează neselectiv cu speciile nucleofile din mediul de reacție, nefiind necesari agenți nucleofili puternici.

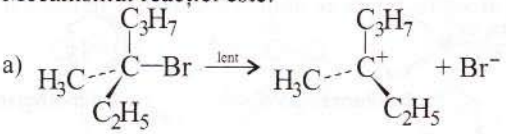
• Dacă atomul de carbon din substratul organic de care se leagă substituentul L este asimetric, din reacția de tip SN1 rezultă un amestec racemic de produși de reacție. Carbocationul

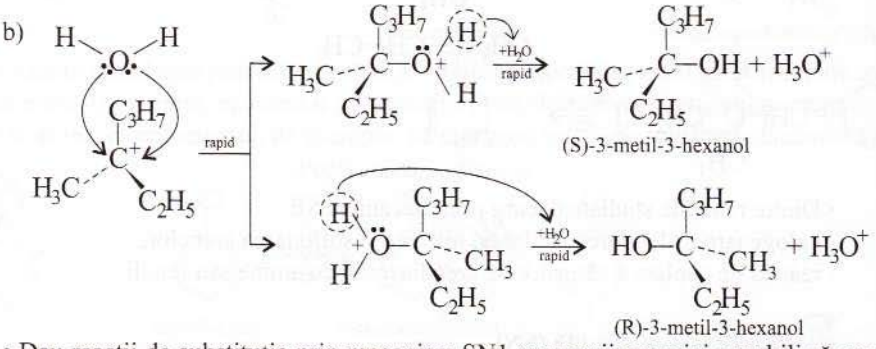
rezultat în prima etapă are o structură plană (vezi pag. 316), iar agentul nucleofil poate ataca carbocationul pe ambele părți cu aceeași probabilitate.

Un exemplu este hidroliza (S)-3-bromo-3-metilhexanului:



Mecanismul reacției este:





(S)-3-metil-3-hexanol

(R)-3-metil-3-hexanol

• Dau reacții de substituție prin mecanism SN1 compușii organici capabili să genereze ușor în anumite condiții carbocationi stabili. Decurg prin mecanism SN1 reacțiile de substituție (cu NaCN, RONa, ArONa, R—C≡CNa, NH_3, R—NH_2 etc.) ale compușilor halogenați cu reactivitate mărită (R_3C—X, CH_2=CH—CH_2—X, Ar—CH_2—X, vezi pag. 125, 126). Pot da reacții SN1 și unii compuși halogenați secundari (R_2CH—X).

• În SN2 (substituție nucleofilă dimoleculară), formarea legăturii Nu—R are loc simultan cu scindarea legăturii R—L.

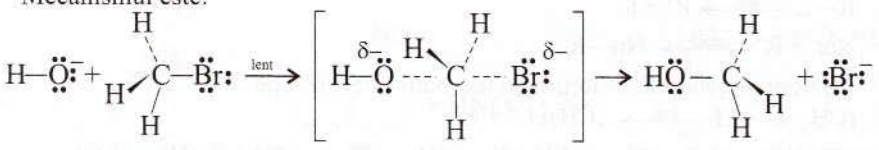
$$Nu^- + R{-}L \xrightarrow{lent} [Nu^{\delta-}\cdots R\cdots L^{\delta-}] \rightarrow Nu{-}R + :L^-$$

În reacțiile SN2, etapa determinantă de viteză presupune ciocnirea a două specii chimice: substrat organic (R—L) și reactant (Nu^-). Reactantul nucleofil atacă molecula organică dintr-o poziție opusă grupei L ce va fi substituită.

Un exemplu de reacție SN2 este hidroliză bromurii de metil în mediu bazic:

$$CH_3{-}Br + HO^- \rightarrow CH_3{-}OH + Br^- \qquad Br^- + H_2O \rightarrow HBr + HO^-$$

Mecanismul este:



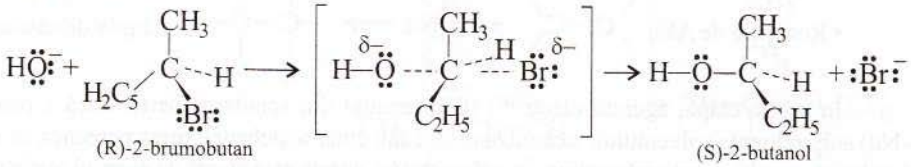
Pe măsură ce ionul HO^- se apropie de atomul de carbon, cele trei covalențe σ C—H neimplicate în proces sunt forțate să-și modifice orientarea până ajung în același plan.

• Dacă atomul de carbon din centrul de reacție este asimetric, reacția SN2 are loc cu inversarea configurației atomului de carbon asimetric.

Un exemplu este hidroliza în mediu bazic a (R)-2-bromobutanului:

$$CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 + HO^- \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3 + Br^-$$

Mecanismul este:



(R)-2-brumobutan (S)-2-butanol

• Reacțiile SN2 sunt favorizate de capacitatea reactantului nucleofil de a furniza electroni atomului din centrul de reacție. Această capacitate variază în același sens cu bazicitatea și, de exemplu, scade în seria:

$$C_2H_5-O^- > HO^- > C_6H_5-O^- > CH_3-COO^- > H_2O$$

• Dintre reacțiile studiate decurg prin mecanisme SN2:

- reacțiile de substituție ale compușilor halogenați primari (R—X) și secundari (R_2CH—X) cu unele excepții (vezi pag. 125, 126).

Exemple: $CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + HBr$

$CH_3-CH_2-Cl + CH_3-CH_2-ONa \rightarrow CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + NaCl$

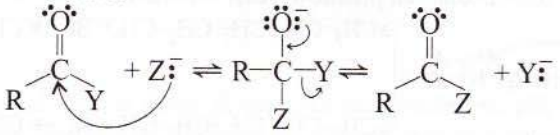
$CH_3-CH_2-Br + CH_3-COOAg \rightarrow CH_3-COO-CH_2-CH_3 + AgBr$

$CH_3-I + C_6H_5-NH_2 \rightarrow C_6H_5-NH_2-CH_3]^+I^- \xrightarrow{(Br^-)} C_6H_5-NH-CH_3 + HI$

$CH_3-CH_2-Br + HC\equiv CNa \rightarrow HC\equiv C-CH_2-CH_3 + NaBr$

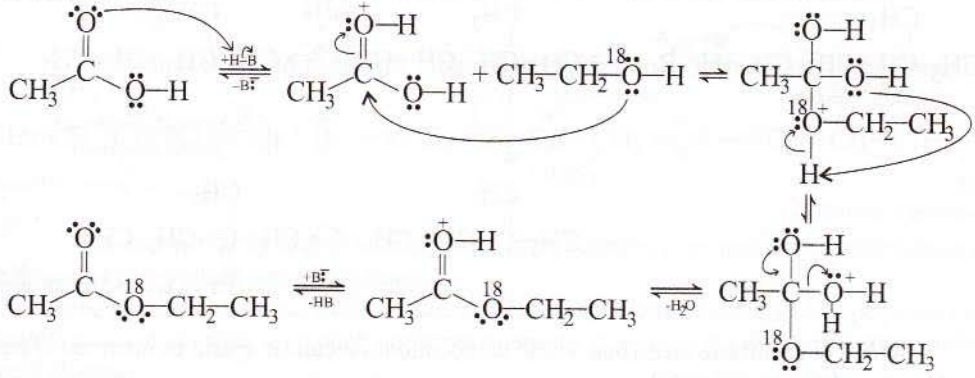
- reacțiile de hidroliză ale unor derivați funcționali ai acizilor carboxilici (esteri, cloruri acide, anhidride acide), cu unele excepții;

- reacțiile de esterificare.



Exemplu:

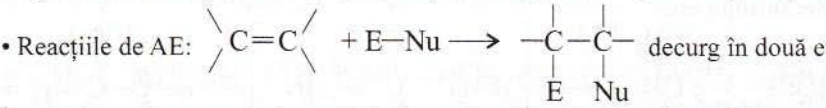
Mecanismul reacției de obținere a acetatului de etil din CH_3-COOH și CH_3-CH_2-OH în mediu acid este:



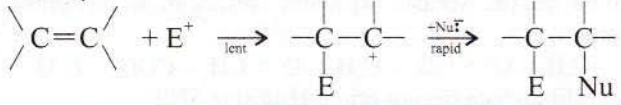
Se observă că atomul de oxigen marcat, izotopul $^{18}_{8}O$, din alcool rămâne în ester și, prin urmare, se elimină grupa OH din acid și atomul de H din alcool.

Adiția electrofilă (AE)

În general, sunt adiții electrofile (AE) adițiile la legături multiple omogene (C=C, C≡C).

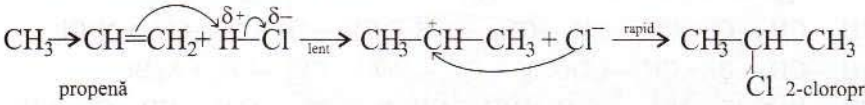
• Reacțiile de AE:  decurg în două etape.

În prima etapă, agentul electrofil (E^+), rezultat din scindarea heterolitică a reactantului (E–Nu) sub influența solventului, a catalizatorului sau chiar a alchenei, preia perechea de electroni π și se leagă, rezultând un carbocation. În a doua etapă, acesta este atacat de agentul nucleofil (Nu^-) rezultând produsul de reacție.



• Dacă alchena este nesimetrică, efectele electronice din molecula alchenei și stabilitatea carbocationilor vor determina un atac electrofil orientat. Reacția va decurge în așa fel încât să apară ca intermediar carbocationul cel mai stabil.

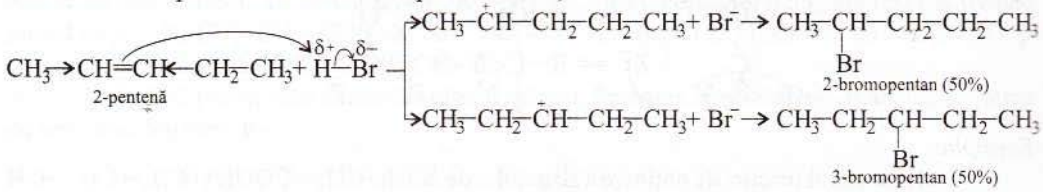
De exemplu, adiția HCl la propenă:



propenă — 2-cloropropan

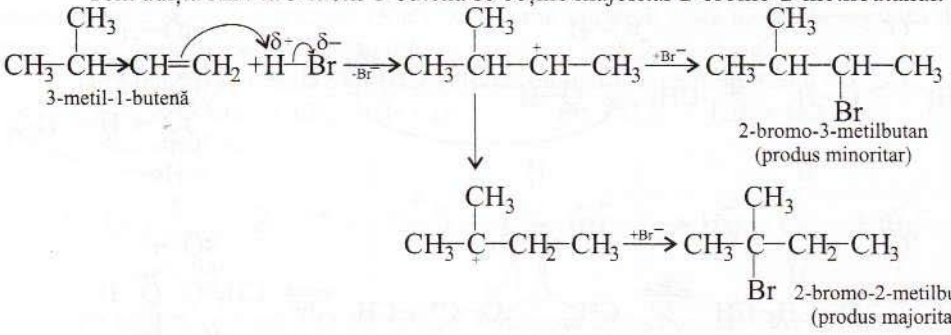
Efectul inductiv +Is al radicalului metil și stabilitatea mai mare a carbocationului secundar $CH_3-\overset{+}{C}H-CH_3$ orientează fixarea agentului nucleofil Cl^- la atomul de carbon dublu legat cel mai sărac în hidrogen. Acesta este fundamentul teoretic al regulii lui Markovnikov (vezi pag. 51).

• Adiția HBr la 2-pentenă nu este orientată sau regioselectivă, deoarece carbocationii secundari care apar ca intermediari au practic aceeași stabilitate.



2-pentenă — 2-bromopentan (50%) — 3-bromopentan (50%)

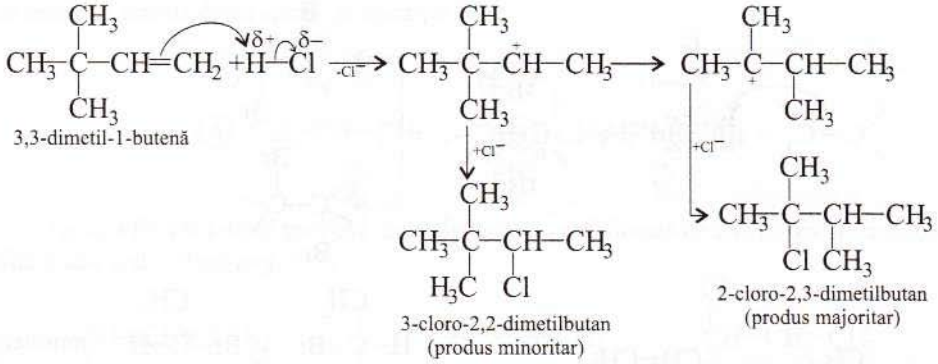
• Prin adiția HBr la 3-metil-1-butenă se obține majoritar 2-bromo-2-metilbutanul.



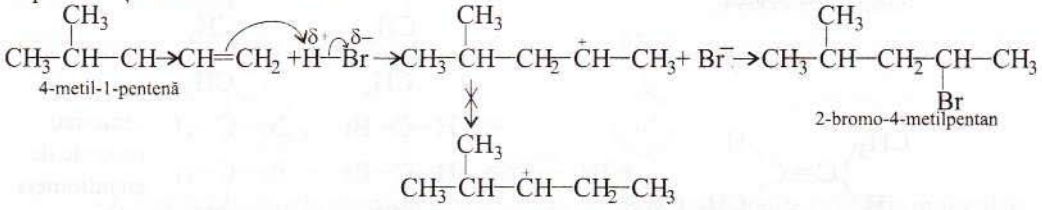
3-metil-1-butenă — 2-bromo-3-metilbutan (produs minoritar) — 2-bromo-2-metilbutan (produs majoritar)

Având în vecinătate un carbon terțiar, carbocationul secundar apărut ca intermediar trece în carbocationul terțiar mai stabil.

• În cazul adiției HCl la 3,3-dimetil-1-butenă, carbocationul terțiar mai stabil se obține în urma unei transpoziții.

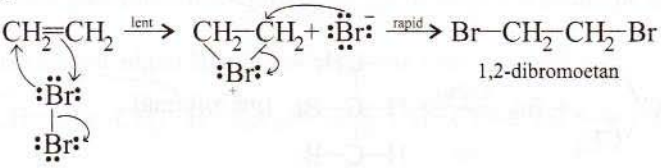


• Adiția HBr la 4-metil-1-pentenă nu conduce decât la 2-bromo-4-metilpentan, deoarece carbocationul secundar apărut ca intermediar are în vecinătate un atom de carbon secundar și nu se poate obține un carbocation mai stabil.

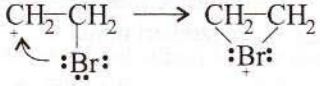


• Adiția halogenilor (Cl_2, Br_2) la alchene are ca intermediar un ion ciclic și nu un carbocation.

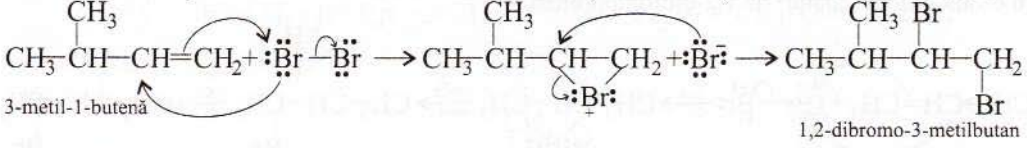
Exemplu:



În carbocationul care ar putea să apară ca intermediar, se află în apropiere o sarcină pozitivă și o pereche de electroni de la atomul de halogen, ceea ce îi determină o stabilitate mică și tendința de a forma ionul ciclic.

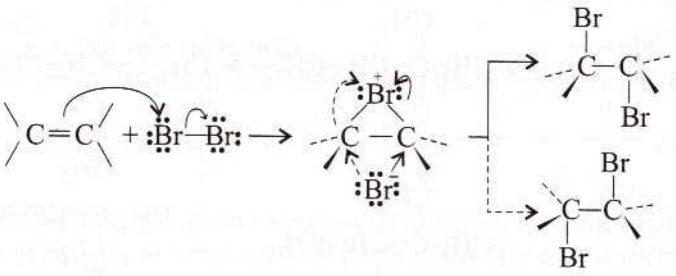


Prin adiția bromului la 3-metil-1-butenă se obține numai 1,2-dibromo-3-metilbutan.

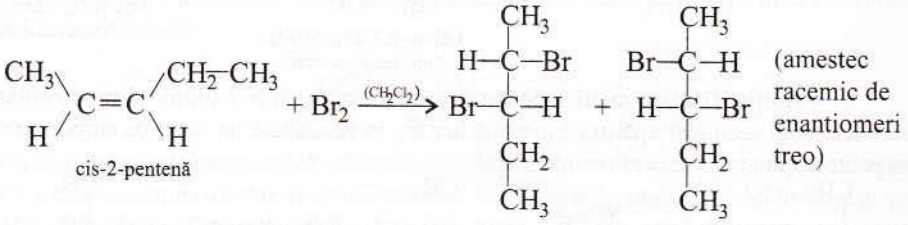


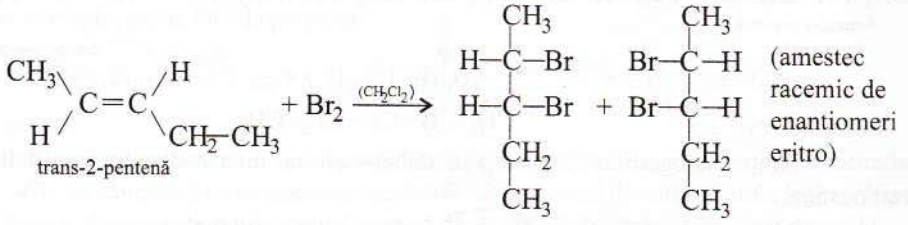
Ca intermediar de reacție nu mai apare un carbocation și nu mai există posibilitatea de a se forma un carbocation terțiar mai stabil.

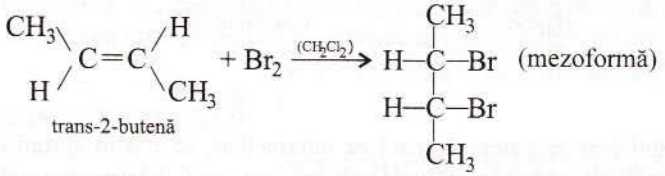
• Atacul agentului nucleofil, de exemplu Br^-, asupra ionului ciclic se face pe partea opusă sarcinii pozitive și astfel se explică obținerea anumitor stereoizomeri prin adiția halogenilor la unele alchene.

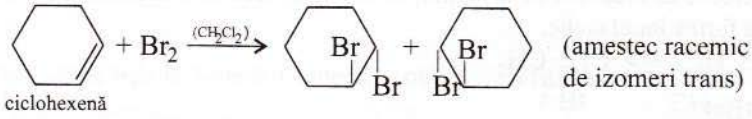


Exemple:

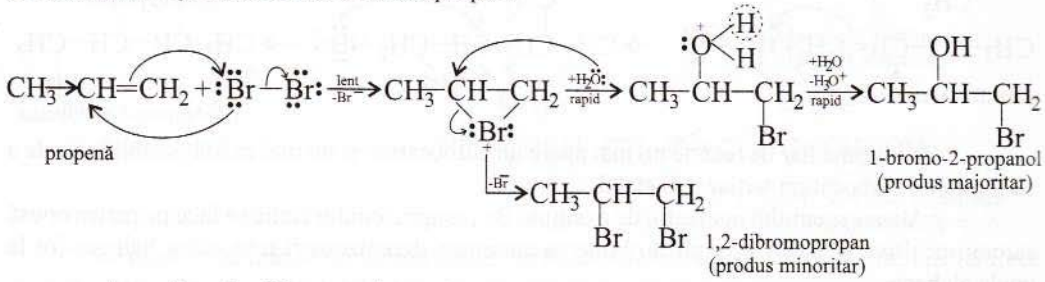








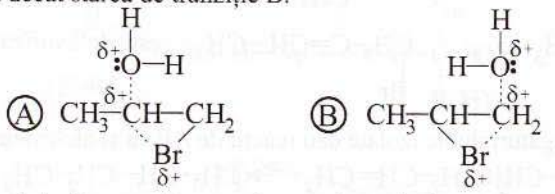
• Prin tratarea propenei cu apă de brom se obține ca produs majoritar 1-bromo-2-propanol (o bromohidrină) alături de 1,2-dibromopropan.



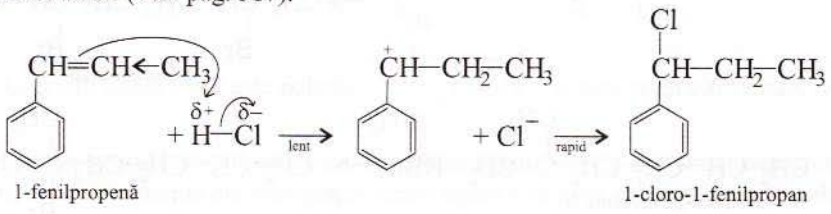
Agenții nucleofili prezenți în soluția apoasă sunt H_2O și Br^-, dar apa fiind solventul se află în concentrație mai mare.

Agenții nucleofili atacă cationul intermediar astfel încât să se formeze starea de tranziție

A care este mai stabilă decât starea de tranziţie B.

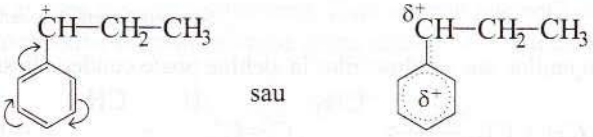


• Adiţia HCl la 1-fenil-propenă este orientată de posibilitatea de a se forma un carbocation benzilic foarte stabil (vezi pag. 317).



1-fenilpropenă

1-cloro-1-fenilpropan

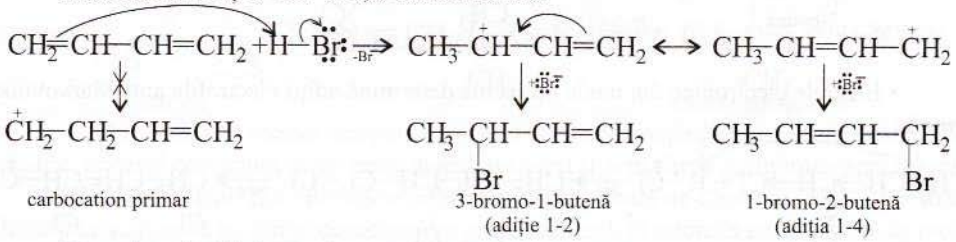


• Adiţia hidracizilor la alcadiene este orientată de efectele electronice ce apar în moleculele dienelor şi care depind de poziţia dublelor legături.

Dienele cu legături duble conjugate pot da adiţii 1-4 alături de adiţii 1-2.

Exemple:

Mecanismul adiţiei HBr la 1,3-butadienă este:

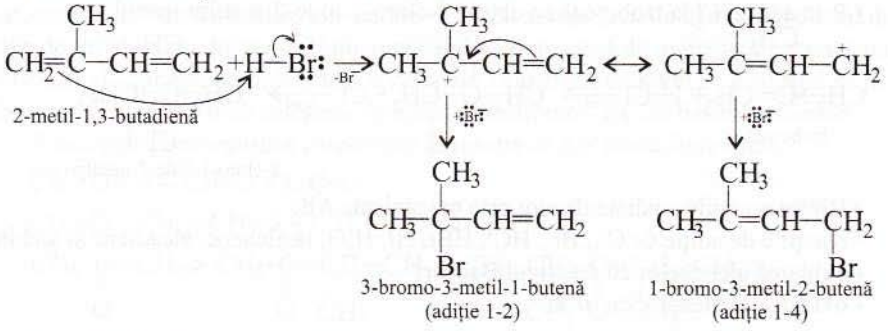


carbocation primar

3-bromo-1-butenă (adiţie 1-2)

1-bromo-2-butenă (adiţia 1-4)

Mecanismul adiţiei HBr la 2-metil-1,3-butadienă este:

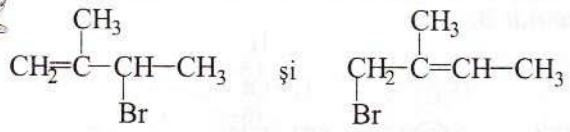


2-metil-1,3-butadienă

3-bromo-3-metil-1-butenă (adiţie 1-2)

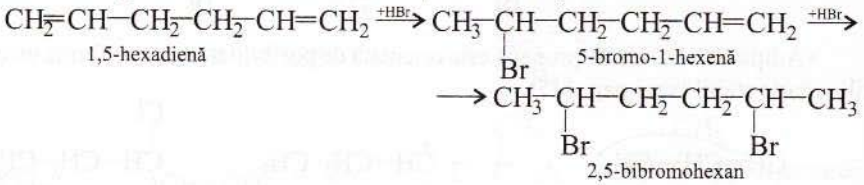
1-bromo-3-metil-2-butenă (adiţie 1-4)

Atacul electrofil al H^+ este orientat preferenţial spre atomul de carbon din poziţia 1 pentru că se formează intermediar un carbocation terţiar mai stabil decât carbocationul secundar care s-ar forma dacă H^+ s-ar fixa la atomul de carbon din poziţia 4. De aceea formarea compuşilor bromuraţi:

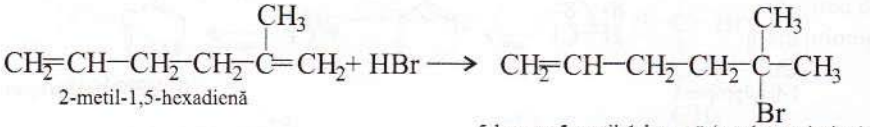


este defavorizată.

Dienele cu legături duble izolate dau reacții de AE ca și alchenele.

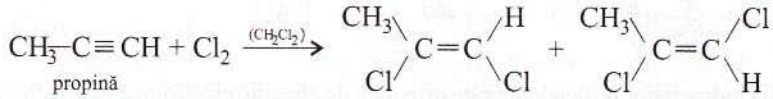
Exemple: 

1,5-hexadienă
5-bromo-1-hexenă
2,5-bibromohexan

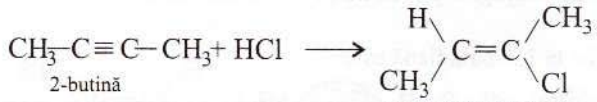


2-metil-1,5-hexadienă
5-bromo-5-metil-1-hexenă (produs majoritar)

• Adiția halogenilor sau a hidracizilor la alchine poate conduce la stereoizomeri.

Exemple: 

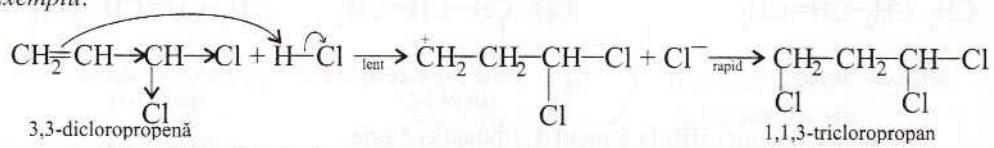
propină
cis-1,2-cloropropenă (50%)
trans-1,2-dicloropropenă (50%)



2-butină
(Z)-2-cloro-2-butenă

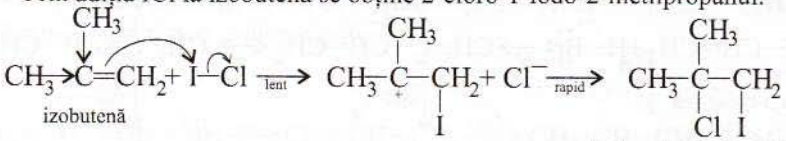
• Efectele electronice din unele molecule determină adiții electrofile anti-Markovnikov.

Exemplu:



3,3-dicloropropenă
1,1,3-tricloropropan

• Prin adiția ICl la izobutenă se obține 2-cloro-1-iodo-2-metilpropanul.

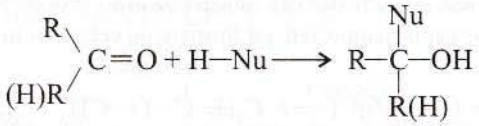


izobutenă
2-cloro-1-iodo-2-metilpropan

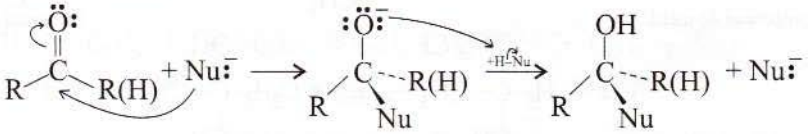
• Dintre reacțiile studiate decurg prin mecanisme AE:
- reacțiile de adiție de Cl_2, Br_2, HCl, HBr, HI, H_2O, la alchene, alcadiene și alchine;
- oxidarea alchenelor cu reactivul Baeyer;
- oxidarea alchenelor cu ozon.

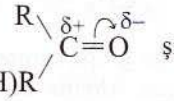
Adiția nucleofilă (AN)

Adiția nucleofilă (AN) este caracteristică grupei carbonil din aldehide și cetone și decurge conform schemei generale:

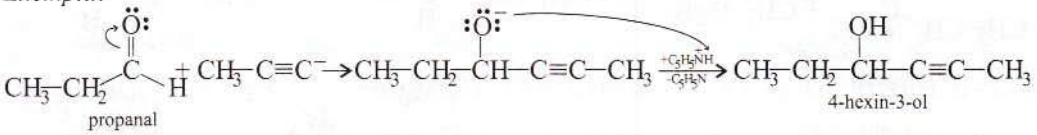


Mecanismul este:



Legătura dublă C=O este polară:  şi este favorizat un atac nucleofil la atomul de carbon pozitivat cu formarea ca intermediar a unui anion ce are sarcina negativă la atomul de oxigen, element puternic electronegativ. Acest anion este mult mai stabil decât carbocationul care s-ar forma dacă ar avea loc un atac electrofil. Dacă agentul nucleofil este o bază foarte tare, anionul obţinut ca intermediar nu poate elimina grupa nucleofilă şi reacţia este ireversibilă.

Exemplu:

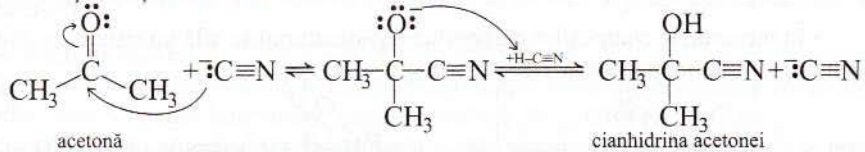


propanal

4-hexin-3-ol

Dacă agentul nucleofil este o bază slabă, anionul obţinut ca intermediar poate să expulzeze agentul nucleofil şi reacţia este reversibilă.

Exemplu:



acetonă

cianhidrina acetonei

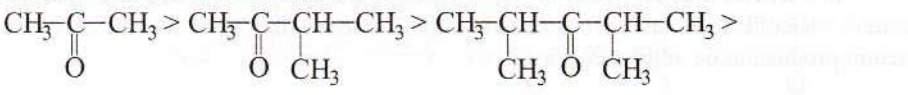
Acidul cianhidric necesar reacţiei se obţine în mediu de reacţie dintr-o cianură alcalină şi acid clorhidric. Excesul de cianură favorizează atacul nucleofil şi deplasarea echilibrului spre dreapta.

• Radicalii alchil exercită efecte inductive respingătoare de electroni (+Is) şi micşorează deficitul de electroni de la atomul de carbon din grupa carbonil. În cetonele saturate sunt doi radicali alchil care exercită efecte +Is mai mari decât un singur radical alchil din aldehidele saturate. De aceea atomul de carbon carbonilic din cetone va fi atacat mai greu de agentul nucleofil decât cel din aldehide. În plus, cei doi radicali din cetone produc un efect de împiedicare sterică mai mare decât în cazul aldehidelor. În aldehidele şi cetonele aromatice, deficitul de electroni de la atomul de carbon carbonilic este mult micşorat de efectul electromer -Es din fiecare moleculă.

Reactivitatea compuşilor carbonilici în reacţia de AN scade în ordinea:

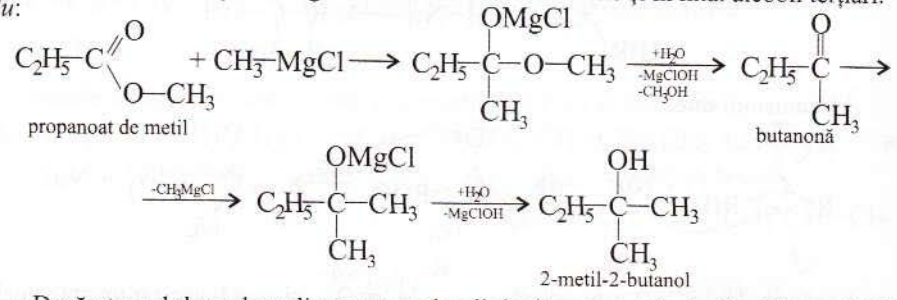
$CH_2=O > R-CH=O > R_2C=O$

$CH_2=O > CH_3-CH=O > C_6H_5-CH=O$



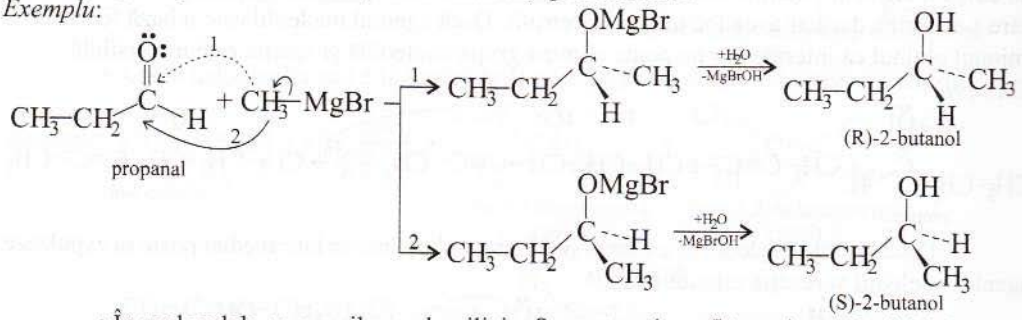
• Reacții de AN se întâlnesc și la unii derivați funcționali ai acizilor carboxilici. De exemplu, esterii pot reacționa cu compușii organo-magnezieni cu formare de cetone și în final alcooli terțiari.

Exemplu:

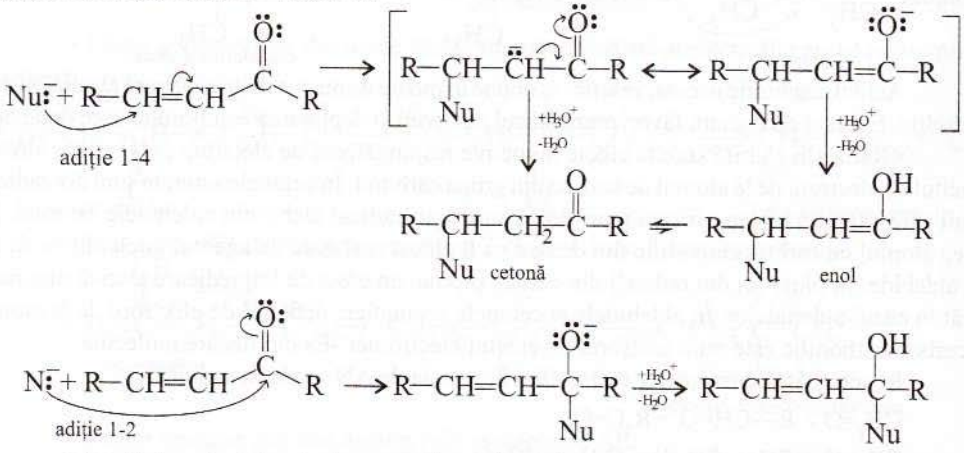


• Dacă atomul de carbon din grupa carbonil devine asimetric după adiția nuclofilă, din reacție se obține un amestec racemic. Atomul de carbon din grupa carbonil este hibridizat sp^2 și covalențele sale σ sunt în același plan. Agentul nucleofil poate ataca acest atom de carbon pe ambele părți ale planului covalențelor σ cu aceeași probabilitate.

Exemplu:

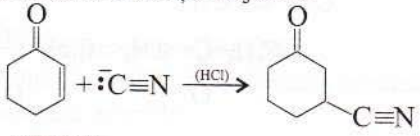


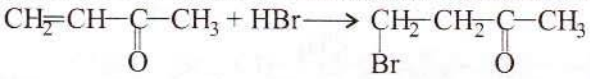
• În moleculele compușilor carbonilici α,β-nesaturați se află un sistem de duble legături conjugate și adițiile pot fi 1-4 sau 1-2.

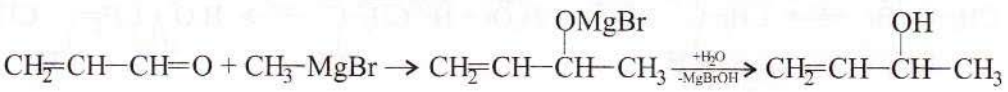


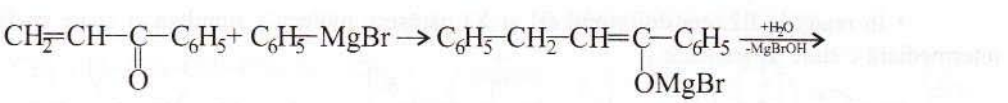
Intensitatea efectelor electromere din moleculele acestor compuși carbonilici, bazicitatea agentului nucleofil, stabilitatea produsului de adiție, împiedicările sterice sunt factori care determină structura produsului de adiție majoritar.

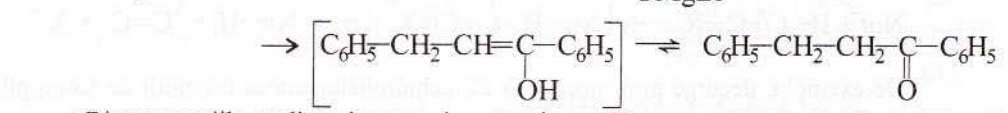
Exemple:







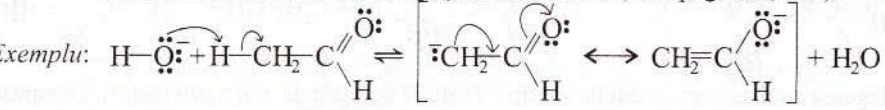


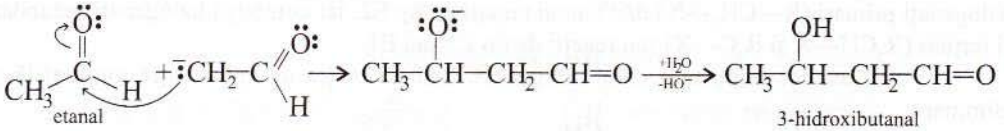


• Dintre reacţiile studiate decurg prin mecanisme AN:

- adiţia HCN, HCl la aldehide şi cetone (vezi pag. 186, 187);
- condensările aldolice ale compuşilor carbonilici (vezi pag. 188, 189).

Exemplu:





etanal

3-hidroxibutanal

- adiţia compuşilor Grignard la aldehide, cetone, esteri, dioxid de carbon;
- condensarea compuşilor carbonilici cu compuşi ai azotului în prima etapă (vezi pag. 191).

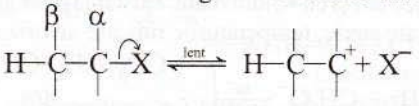
Emilinarea (E)

• Reacţia de eliminare constă în îndepărtarea dintr-o moleculă organică a doi atomi sau grupe de atomi care formează împreună o moleculă stabilă (HCl, HBr, HI, H_2O etc.).

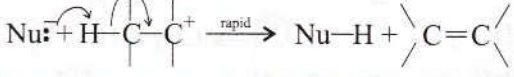
Dacă atomii sau grupele de atomi care părăsesc molecula substratului organic se leagă de doi atomi de carbon vecini, notaţi α şi β, eliminările se numesc eliminări β şi conduc la compuşi organici cu legături multiple (C=C, C≡C, C=N, C≡N, C=O etc.).

Dacă atomii sau grupele de atomi care părăsesc molecula substratului organic se leagă de doi atomi de carbon îndepărtaţi, notate α şi δ, γ etc., se obţin compuşi organici cu catene ciclice. Cele mai importante sunt eliminările β, care pot fi monomoleculare (E1) sau dimoleculare (E2).

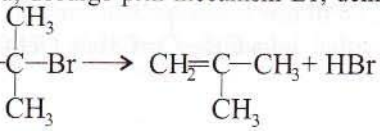
• În reacţiile E1 în prima etapă, care este lentă şi determinantă de viteză, se obţine un carbocation prin scindarea heterolitică a unei legături covalente din substratul organic.



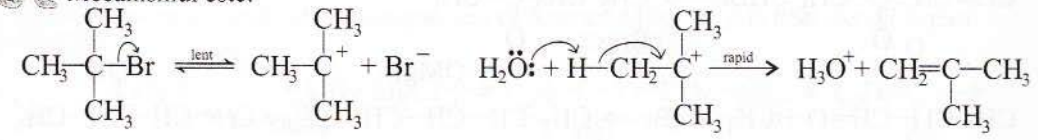
În a doua etapă, agentul nucleofil, care având o pereche de electroni neparticipanţ la legătură are şi caracter bazic, preia un proton (H^+) din poziţia β. După scindarea heterolitică a covalenţei H—C se obţine un compus cu dublă legătură.



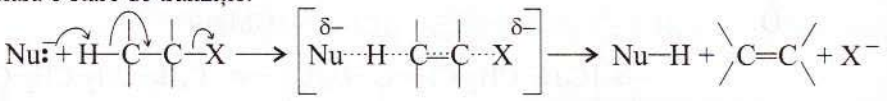
De exemplu, decurge prin mecanism E1, dehidrohalogenarea bromurii de terţ-butil în prezenţa apei:



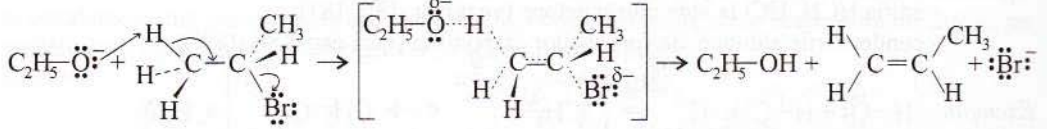
Mecanismul este:



• În reacțiile E2, cei doi atomi (H și X) părăsesc molecula simultan și apare ca fază intermediară o stare de tranziție.



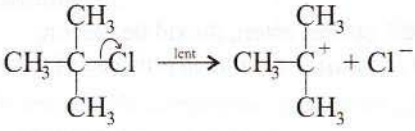
De exemplu, decurge prin mecanism E2 dehidrohalogenarea bromurii de izopropil în prezență de C_2H_5—O^-Na^+.

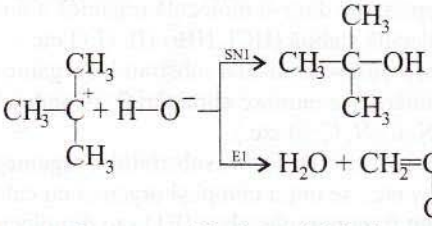


• Alegerea unui demers al reacției de tip E1 sau E2 depinde de mai mulți factori. Compușii halogenați primari (R—CH_2—X) dau numai reacții de tip E2, iar compușii halogenați secundari și terțiari (R_2CH—X și R_3C—X) sau reacții de tip E2 sau E1.

• Un aspect important este competiția dintre reacția de substituție nucleofilă și eliminare.

Exemplu:

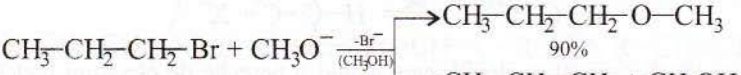


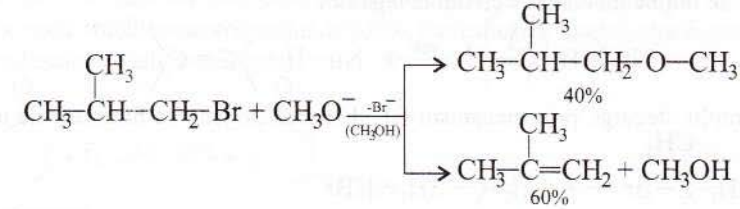


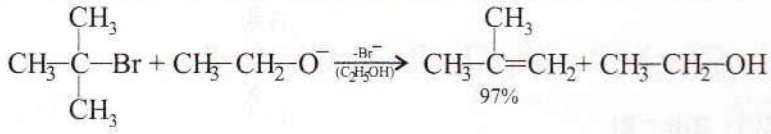
În general, caracterul bazic mai slab al agentului nucleofil, lipsa aglomerării și împiedicării sterice atât în substratul organic cât și în agentul nucleofil favorizează reacția de substituție.

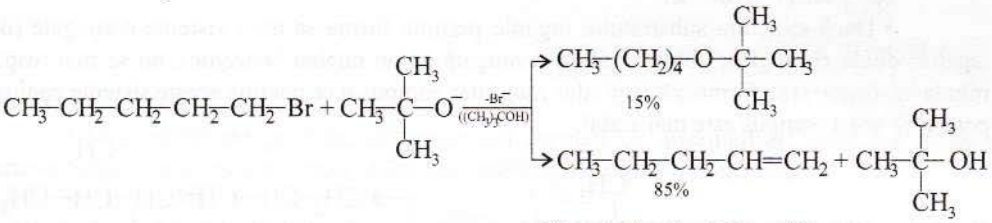
Agenții nucleofili baze tari și cu volum mare, existența unor aglomerări în substratul organic ce determină poziții împiedicate steric, temperaturile ridicate favorizează reacțiile de eliminare.

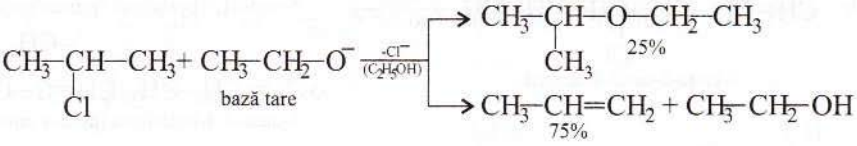
Exemple:

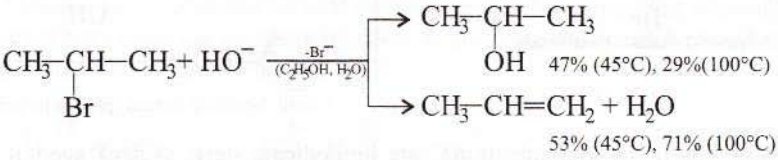








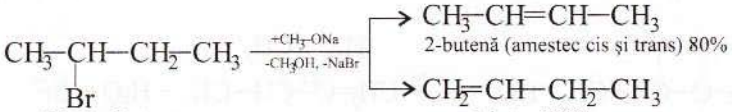




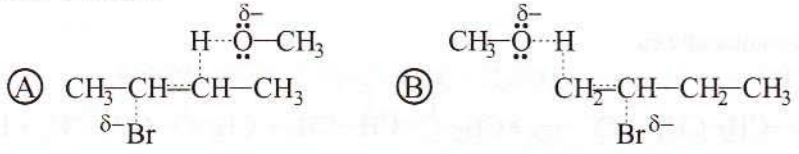
• Dacă molecula substratului organic este nesimetrică și există mai multe poziții β cu structuri diferite, reacția de eliminare este regioselectivă și se îndepărtează atomul de hidrogen de la atomul de carbon β cel mai sărac în hidrogen, obținându-se alchena cea mai stabilă. Din punct de vedere termodinamic, este mai stabilă alchena care are mai mulți radicali alchil legați de atomii de carbon hibridizați sp^2 din dubla legătură. Stabilitatea alchenelor crește în ordinea:

$$CH_2{=}CH_2 < R{-}CH{=}CH_2 < R{-}CH{=}CH{-}R < R{-}CH{=}\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}R$$

De exemplu, prin dehidrobromurarea 2-bromobutanului, se obține ca produs majoritar 2-butena.

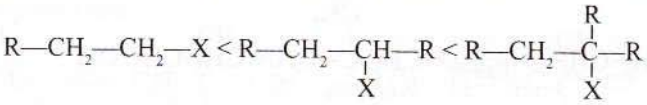


Starea de tranziție A care conduce la 2-butenă este mai stabilă decât starea de tranziție B care conduce la 1-butenă.



Acesta este fundamentul teoretic al regulii lui Zaițev (vezi pag. 126).

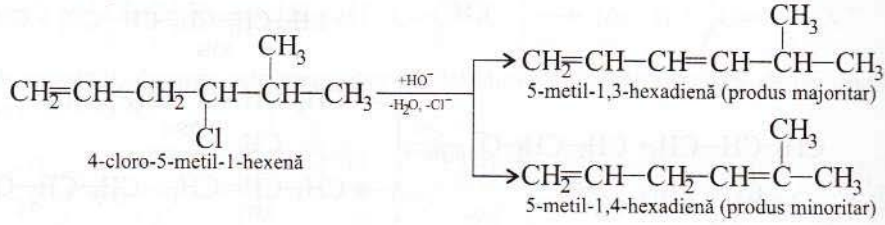
• Reactivitatea relativă a compușilor halogenați în reacția de eliminare crește în ordinea:



RF < RCl < RBr < RI

• Dacă structura substratului organic permite formarea unor sisteme conjugate (două legături duble conjugate, dublă legătură conjugată cu un nucleu benzenic), nu se mai respectă regula lui Zaițev și se formează ca produs majoritar compusul ce conține aceste sisteme conjugate pentru că acest compus este mai stabil.

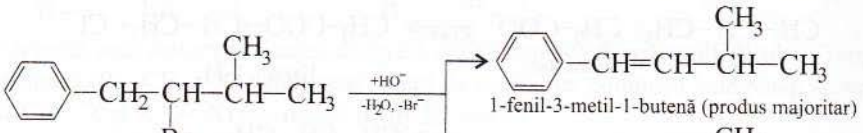
Exemple:



4-cloro-5-metil-1-hexenă

5-metil-1,3-hexadienă (produs majoritar)

5-metil-1,4-hexadienă (produs minoritar)



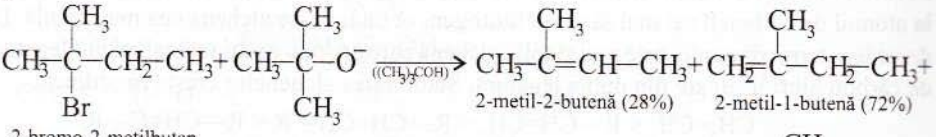
2-bromo-1-fenil-3-metilbutan

1-fenil-3-metil-1-butenă (produs majoritar)

1-fenil-3-metil-2-butenă (produs majoritar)

• Dacă poziția β cea mai substituită este împiedicată steric și dacă agentul nucleofil este o bază tare prea voluminoasă, se preferă îndepărtarea hidrogenului din poziția β cea mai accesibilă.

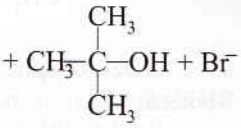
Exemple:

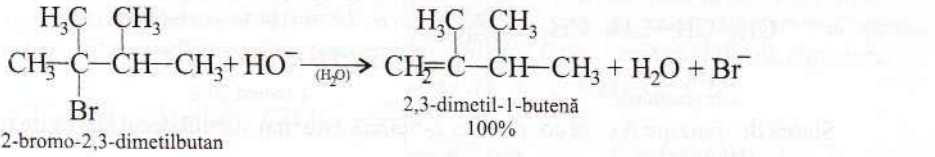


2-bromo-2-metilbutan

2-metil-2-butenă (28%)

2-metil-1-butenă (72%)

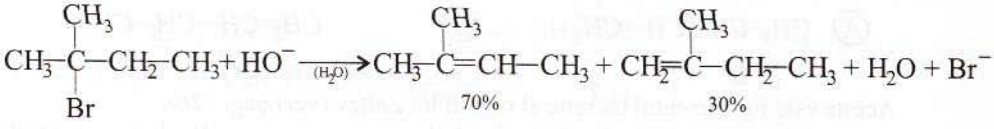




2-bromo-2,3-dimetilbutan

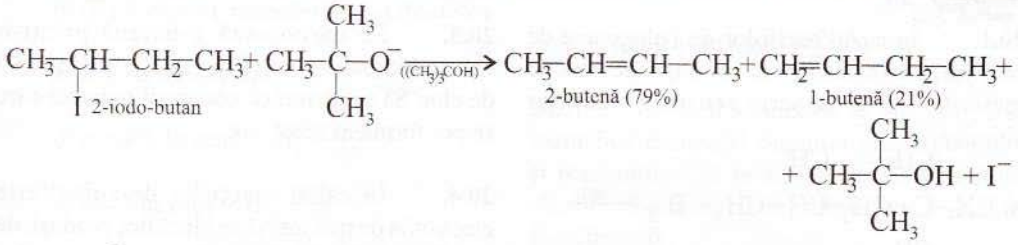
2,3-dimetil-1-butenă
100%

În comparație cu:



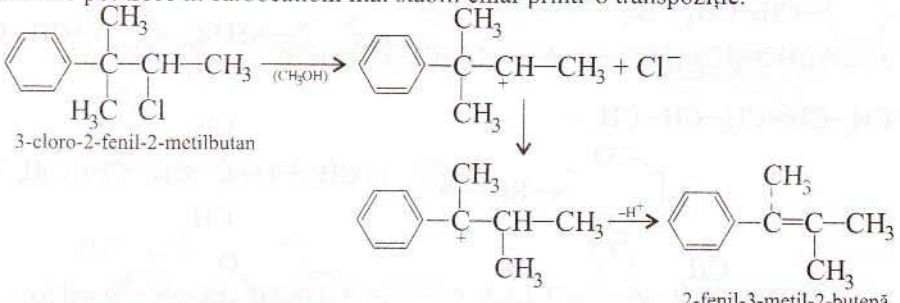
70%

30%



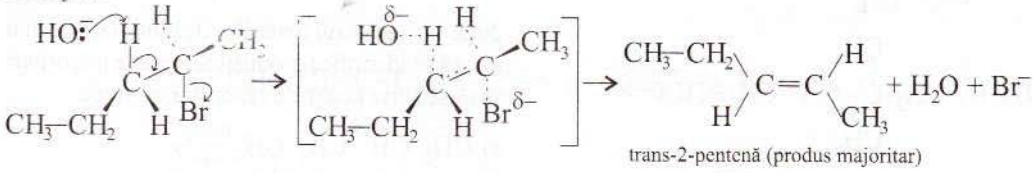
• Dacă structura permite, carbocationii formați ca intermediari în prima etapă a mecanismului E1 pot trece în carbocationi mai stabili chiar printr-o transpoziție.

Exemplu:



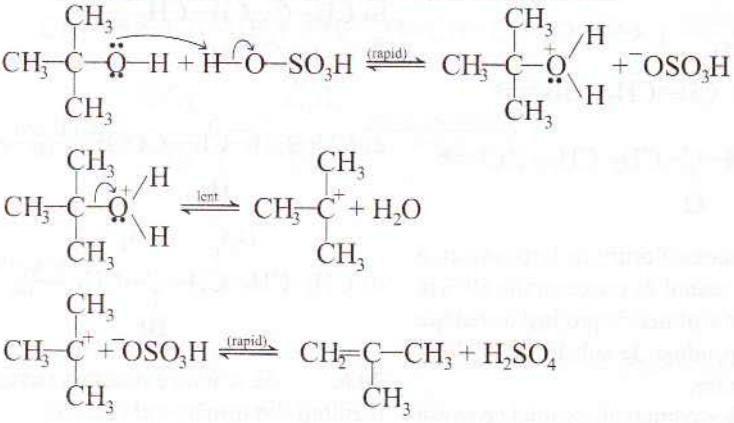
• Dacă structura alchenei permite existența izomerilor geometrici, din reacția de eliminare se obține ca produs majoritar izomerul trans sau E, care este mai stabil decât cel cis sau Z, în care repulsiile dintre radicalii alchil sunt mai mari.

Exemplu:

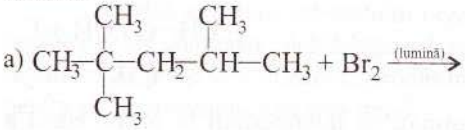


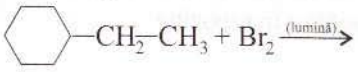
• Sunt reacții de eliminare:
- dehidrohalogenarea compușilor halogenați;
- deshidratarea intramoleculară a alcoolilor (vezi pag. 141).

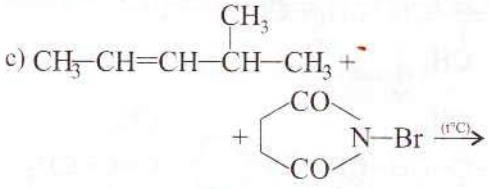
Exemplu:

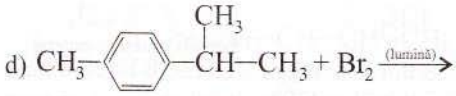


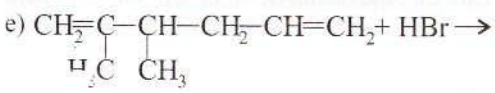
20.1. În cazul reacțiilor de halogenare de mai jos, să se identifice produșii de reacție majoritari și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

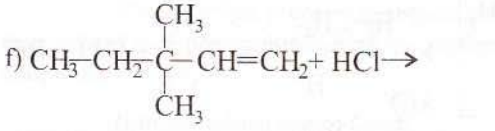
a) 

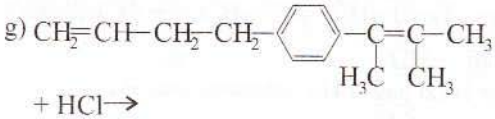
b) 

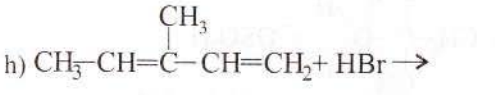
c) 

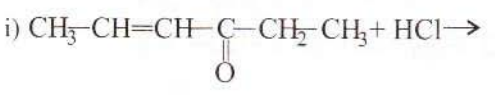
d) 

e) 

f) 

g) 

h) 

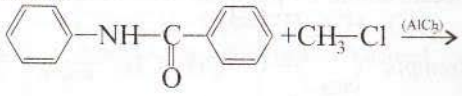
i) 

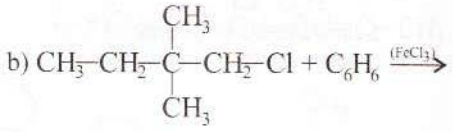
20.2. Prin tratarea clorurii de terț-butil cu o soluție apoasă de etanol de concentrație 80% la 25°C, se obține un amestec de produși de reacție ce conține 83% produși de substituție și 17% produși de eliminare.

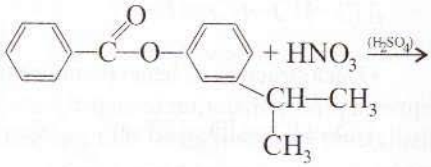
Să se identifice compușii organici ce se pot afla în amestecul de produși de reacție.

20.3. Se barbotează 1-butenă printr-o soluție hidroalcoolică (CH_3-CH_2-OH și apă) de clor. Să se identifice compușii organici care se pot forma în acest caz.

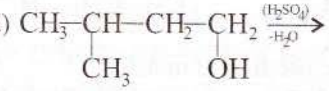
20.4. În cazul reacțiilor de substituție electrofilă de mai jos, să se identifice produșii de reacție majoritari și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

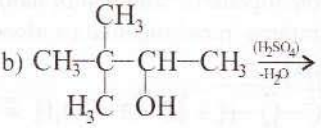
a) 

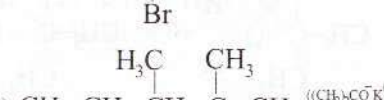
b) 

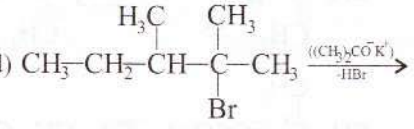
c) 

20.5. În cazul reacțiilor de eliminare de mai jos, să se identifice produșii de reacție majoritari și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

a) 

b) 

c) 

d) 

20.6. Să se indice structura stereoizomerilor rezultați din următoarele reacții:

a) etilbenzen + Br_2 $\xrightarrow[(SR)]{(lumină)}$

b) (R)-3-cloro-1-butenă+CH_3—ONa $\xrightarrow{(SN1)}$

c) (S)-3-bromohexan + H_2O $\xrightarrow[(SN2)]{(HO^-)}$

d) trans-3-hexenă + Br_2 $\xrightarrow[(AE)]{(CH_2Cl_2)}$

e) cis-3-hexenă + Br_2 $\xrightarrow[(AE)]{(CH_2Cl_2)}$

f) butanonă + HCN $\xrightarrow{(AN)}$

g) (R)-2-pentanol $\xrightarrow[(E)]{(H_2SO_4,\ t^\circ)}$

20.7. În cazul sintezelor de mai jos, să se identifice compuşii organici notaţi cu litere şi reactanţii şi să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice. S-a notat cu: S - substituţie, A - adiţie, E - eliminare.

a) $C_6H_5-CH(C_6H_5)-C(=O)Cl + (CH_3-CH_2-CH_2)_3N \xrightarrow{(E)} a + (CH_3-CH_2-CH_2)_3NH]^+Cl^-$

b) $CH_2=O + CH_3-NO_2 \xrightarrow[-H_2O]{(A\ şi\ E)} b \xrightarrow[(A)]{+HCl} c$

c) $CH_3-C(H_3C)(H_3C)-N^+(CH_3)-CH_2-CH_3\ HO^- \xrightarrow{(E)\ (150°C)} d + CH_3-C(CH_3)(H_3C)-N(CH_3)-CH_3 + H_2O$

d) $2CH_2=O + HC\equiv CH \xrightarrow{(E)\ (CuC=CCu)} e \xrightarrow{+2H_2(Ni)(A)} f$

e) $C_6H_5-CH_2-CH_2-C(CH_3)(Br)-CH_3 \xrightarrow[-HBr]{(AlCl_3)\ (S)} g \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2\ (lumină)\ (S)} h$

f) $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH_3 \xrightarrow{(A)\ (HCl)} i$

g) $CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_3-CH=CH-CH=O \xrightarrow{(A)} j \xrightarrow{(A)\ (NaBH_4)} k$

h) $CH_2I_2 + (H_5C_2)(H)C=C(C_2H_5)(H) \xrightarrow[-ZnI_2]{(aliaj\ Cu-Zn,\ eter)\ (A)} l$

21 Reacții de reducere și reacții de oxidare

• Alături de alte reacții, reacțiile compușilor organici care au loc cu mărirea conținutului în oxigen sunt considerate reacții de oxidare. Conceptul de oxidare este definit ca procesul ce are loc cu cedare de electroni. În procesul de oxidare, numărul de oxidare al atomului care cedează electroni crește.

Exemple:

$\overset{-4}{C}H_4 + O_2 \xrightarrow[400\text{-}600^\circ C]{\text{(oxizi de azot)}} \overset{0}{C}H_2O + H_2O$

metan (0% O) — metanal (53,33% O)

$\overset{-4}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{0}{C}$ (oxidare)

$CH_3\overset{-1}{C}H_2{-}OH + [O] \xrightarrow{(K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4)} CH_3\overset{+1}{C}H{=}O + H_2O$

etanol (34,78% O) — etanal (36,36% O)

$\overset{-1}{C} \xrightarrow{-2e^-} \overset{+1}{C}$ (oxidare)

Reacțiile compușilor organici care au loc cu micșorarea conținutului în oxigen sunt considerate reacții de reducere. Conceputul de reducere este definit ca procesul ce are loc cu acceptarea de electroni. În procesul de reducere, numărul de oxidare al atomului care acceptă electroni scade.

Exemple:

$CH_3\overset{+1}{C}H{=}O + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3\overset{-1}{C}H_2{-}OH$

etanal (36,36% O) — etanol (34,78% O)

$\overset{+1}{C} \xrightarrow{+2e^-} \overset{-1}{C}$ (reducere)

$C_6H_5\overset{+3}{N}O_2 + 6H^+ + 6e^- \xrightarrow{(Fe+HCl)} C_6H_5\overset{-3}{N}H_2 + 2H_2O$

nitrobenzen (26,01% O) — fenilamină (0% O)

$\overset{+3}{N} \xrightarrow{+6e^-} \overset{-3}{N}$ (reducere)

Întotdeauna un proces de oxidare este cuplat cu un proces de reducere într-o reacție redox.

Exemple:

$\overset{-4}{C}H_4 + \overset{0}{O}_2 \longrightarrow \overset{0}{C}H_2\overset{-2}{O} + H_2\overset{-2}{O}$

$\overset{-4}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{0}{C}$ (oxidare)

$\overset{0}{O} \xrightarrow{+2e^-} \overset{-2}{O}$ (reducere) | 2

$CH_3\overset{+1}{C}H{=}O + \overset{0}{H}_2 \rightarrow CH_3\overset{-1}{C}H_2{-}\overset{+1}{O}H$

$\overset{+1}{C} \xrightarrow{+2e^-} \overset{-1}{C}$ (reducere)

$\overset{0}{H} \xrightarrow{-1e^-} \overset{+1}{H}$ (oxidare) | 2

Reacții de reducere

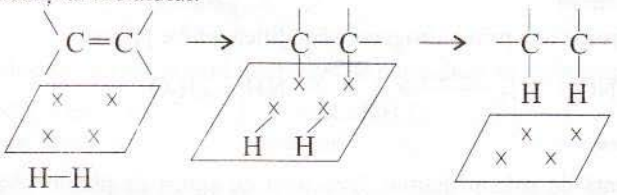
În chimia organică, reacțiile de reducere constau, de regulă, în adiția hidrogenului la diferite legături multiple. Se utilizează mai mulți agenți reducători, fiecare dintre ei fiind specific

anumitor grupe funcționale.

Hidrogenări cu H_2 în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd, Cu - Cr - oxid etc.)

• Aceste reacții de hidrogenare se numesc hidrogenări catalitice și constau în adiția atomilor de hidrogen, proveniți din scindarea heterolitică a legăturii H—H, la legături duble sau triple omogene sau eterogene.

Rolul catalizatorului este de a favoriza scindarea legăturii H—H și a legăturii π din substratul organic. Moleculele H_2 se adsorb pe suprafața catalizatorului, se rup legăturile H—H și se realizează covalențe slabe H - metal prin întrepătrunderea orbitalilor 1s ai atomilor de hidrogen cu orbitalii vacanți ai metalului. La fel, se rup legăturile π din substratul organic și se formează covalențe slabe C - metal prin întrepătrunderea orbitalilor p ai atomilor de carbon dublu sau triplu legați cu orbitalii vacanți ai metalului.

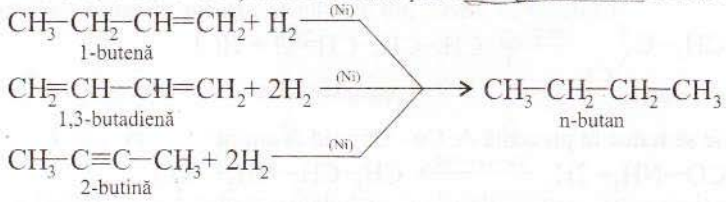


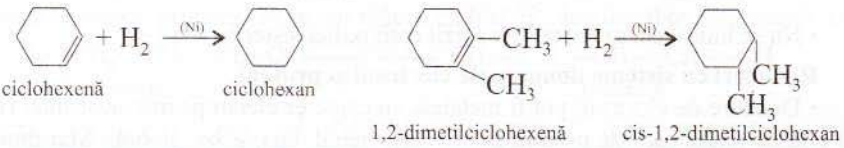
Pentru a avea o activitate catalitică corespunzătoare, catalizatorii sunt obținuți în anumite condiții. Platina și paladiu în stare fin divizată sunt depuși pe cărbune (Pt/C, Pd/C). Nichelul fin divizat obținut printr-un anumit procedeu (nichel Raney) se utilizează dispersat în suspensie. Catalizatorul de paladiu dezactivat prin tratare cu $(CH_3COO)_2Pb$ se numește catalizator de paladiu otrăvit cu săruri de plumb sau catalizator Lindlar și este notat cu Pd/Pb^{2+} sau $Pd/Pb(OAc)_2$.

Mulți compuși organici se pot hidrogena catalitic.

• Alchenele, alcadienele și alchinele dau prin hidrogenare catalitică alcani.

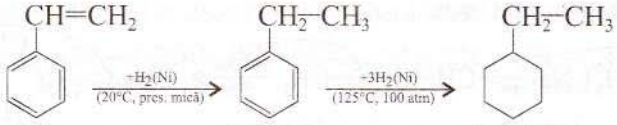
Exemple:





• Datorită sextetului aromatic, nucleul benzenic are o stabilitate deosebită și poate fi redus numai la temperaturi și presiuni ridicate (vezi pagina 104, 151).

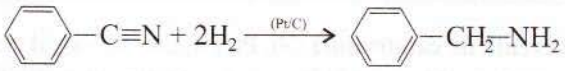
Exemplu:



• Hidrogenarea catalitică se poate utiliza pentru reducerea compușilor organici care conțin legături duble sau triple carbon - azot.

Exemple: $CH_3–CH_2–CH=N–CH_3 + H_2 \xrightarrow{(Pd/C)} CH_3–CH_2–CH_2–NH–CH_3$

N-metil-propanamină

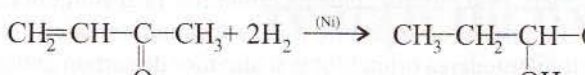


benzonitril — benzilamină

• Prin hidrogenare catalitică, aldehidele dau alcooli primari, iar cetonele alcooli secundari.

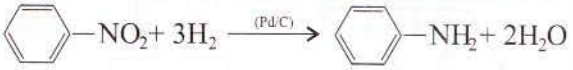
Exemple: $CH_3-CH_2-CH_2-CH=O + H_2 \xrightarrow{(Ni)} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$

butanal — 1-butanol



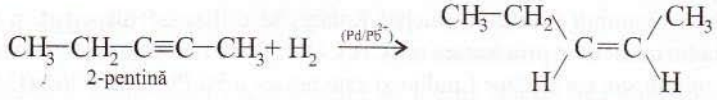
3-butenonă — 2-butanol

• Nitroderivații dau prin hidrogenare catalitică amine primare.

Exemplu: 

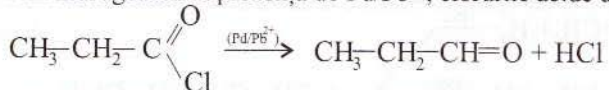
nitrobenzen — anilină

• În prezență de paladiu parțial dezactivat cu săruri de plumb (Pd/Pb^{2+}), alchinele se hidrogenează la alchene. Dacă structura alchenei permite existența izomerilor geometrici, se formează izomerul cis.

Exemplu: 

2-pentină — cis-2-pentenă

• Prin hidrogenare în prezență de Pd/Pb^{2+}, clorurile acide dau aldehide.

Exemplu: 

clorură de propanoil — propanal

• Amidele se reduc în prezență de Cu - Cr oxid la amine.

Exemplu:

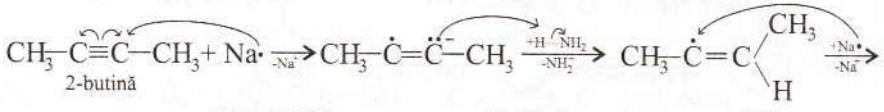
acetamidă — etilamină

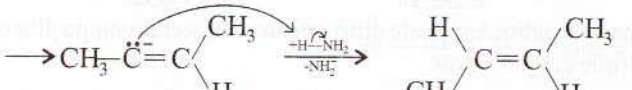
• Nu se hidrogenează catalitic: acizii carboxilici, esterii.

Reduceri cu sisteme donoare de electroni și protoni

• Donoare de electroni pot fi metalele cu caracter electropozitiv accentuat (Na, Li, Zn, Fe), iar substanțe donoare de protoni pot fi: NH_3 lichid, apă, acizi, alcooli. Mai mulți compuși organici pot fi hidrogenați în aceste condiții.

• Alchinele pot fi reduse cu Na sau Li și NH_3 lichid la alchene. Dacă alchenele prezintă izomeri geometrici, se obține izomerul trans.

Exemplu: 



trans-2-butenă

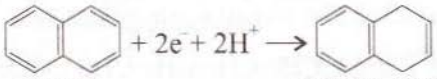
• Cu sodiu sau amalgam de sodiu și etanol se pot reduce: aldehidele și cetonele la alcooli,

nitrilii la amine, unele diene cu duble legături conjugate la alchene, naftalina la 1,4-dihidronaftalină etc.

Exemple: $\underset{\text{etanal}}{CH_3—CH=O} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow \underset{\text{etanol}}{CH_3—CH_2—OH}$

$\underset{\text{acetonitril}}{CH_3—C\equiv N} + 4e^- + 4H^+ \rightarrow \underset{\text{etilamină}}{CH_3—CH_2—NH_2}$

$\underset{\text{1,4-difenil-1,3-butadienă}}{C_6H_5—CH=CH—CH=CH—C_6H_5} + 2e^- + 2H^+ \rightarrow \underset{\text{1,4-difenil-2-butenă}}{C_6H_5—CH_2—CH=CH—CH_2—C_6H_5}$



naftalină 1,4-dihidronaftalină

• Cu fier, zinc sau staniu și acid clorhidric se pot reduce nitroderivații la amine primare.

Exemplu: $\underset{\text{nitrobenzen}}{C_6H_5—NO_2} + 6e^- + 6H^+ \rightarrow \underset{\text{anilină}}{C_6H_5—NH_2} + 2H_2O$

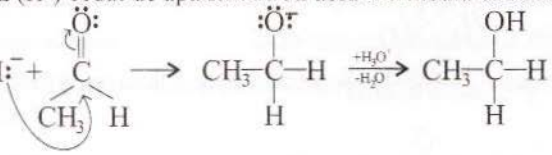
• Cu amalgam de Zn în mediu acid, grupa carbonil (>C=O) se reduce la grupa metilen (—CH_2—).

Exemplu: $\underset{\text{acetofenonă}}{C_6H_5—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—CH_3} + 4e^- + 4H^+ \rightarrow \underset{\text{etilbenzen}}{C_6H_5—CH_2—CH_3} + H_2O$

Reduceri cu $NaBH_4$ (borohidrură de sodiu) **și $LiAlH_4$** (hidrură de litiu și aluminiu)

• Aceste reduceri au loc prin adiția unui ion hidrură (H^-) cedat de $NaBH_4$ sau $LiAlH_4$ și a unui proton (H^+) cedat de apă sau de un acid din mediu de reacție.

Exemplu:



• Cu $NaBH_4$ se pot reduce: aldehidele la alcooli primari, cetonele la alcooli secundari, clorurile acide la alcooli primari. Nu se pot reduce cu $NaBH_4$: acizii carboxilici, esterii, amidele.

Exemplu: $\underset{\text{butanal}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH=O} \xrightarrow{(NaBH_4,\ H_3O^+)} \underset{\text{1-butanol}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH}$

$\underset{\text{clorură de butanoil}}{CH_3—CH_2—CH_2—CO—Cl} \xrightarrow{(NaBH_4,\ H_3O^+)} \underset{\text{1-butanol}}{CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH} + HCl$

• Fiind un agent reducător mai puternic, $LiAlH_4$ poate reduce: aldehidele și cetonele la alcooli, acizii carboxilici la alcooli primari, esterii la alcooli, amidele la amine etc.

Exemple: $\underset{\text{acid propanoic}}{CH_3—CH_2—COOH} \xrightarrow{(LiAlH_4,\ H_3O^+)} \underset{\text{1-propanol}}{CH_3—CH_2—CH_2—OH} + H_2O$

$\underset{\text{propanoat de metil}}{CH_3—CH_2—COO—CH_3} \xrightarrow{(LiAlH_4,\ H_3O^+)} \underset{\text{1-propanol}}{CH_3—CH_2—CH_2—OH} + \underset{\text{metanol}}{CH_3OH}$

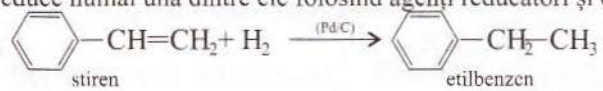
$\underset{\text{acetamidă}}{CH_3—CO—NH_2} \xrightarrow{(LiAlH_4,\ H_2O)} \underset{\text{etilamină}}{CH_3—CH_2—NH_2} + H_2O$

$\underset{\text{N,N-dimetilacetamidă}}{CH_3—CO—N(CH_3)_2} \xrightarrow{(LiAlH_4,\ H_2O)} \underset{\text{N,N-dimetiletanamină}}{CH_3—CH_2—N(CH_3)_2} + H_2O$

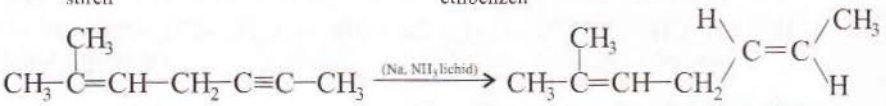
Cu $NaBH_4$ și $LiAlH_4$ nu se pot reduce legăturile C=C și C≡C, care nefiind polare nu au sarcini electrice pozitive și nu pot primi ioni H^- de la aceste hidruri.

• Dacă într-un compus organic se găsesc grupe funcționale care se reduc în condiții diferite, se poate reduce numai una dintre ele folosind agenți reducători și condiții specifice acelei grupe.

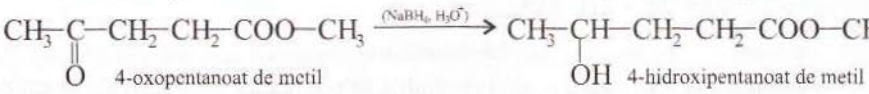
Exemple:



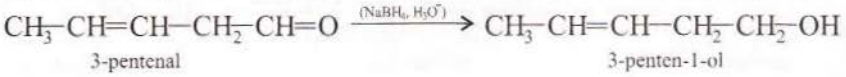
stiren — etilbenzen



2-metil-2-hepten-5-ină — trans-2-metil-2,5 heptadienă



4-oxopentanoat de metil — 4-hidroxipentanoat de metil



3-pentenal — 3-penten-1-ol

Reacții de oxidare

Se utilizează mulți agenți oxidanți, iar condițiile reacțiilor de oxidare sunt foarte diverse. Cei mai mulți compuși organici sunt sensibili față de anumiți agenți oxidanți.

Oxidări cu O_2 în prezență de catalizatori

Mai multe clase de hidrocarburi se pot oxida cu O_2 din aer în prezența unor catalizatori. Oxidarea poate avea loc cu sau fără scindarea moleculei conducând la: aldehide, cetone, alcooli, acizi carboxilici, hidroperoxizi etc.

• Metanul și alcanii superiori se pot oxida cu O_2 în prezența unor catalizatori.

Exemple: $CH_4 + O_2 \xrightarrow[\text{(oxizi de azot)}]{(400\text{-}600^\circ C)} CH_2O + H_2O$

$R'—CH_2—CH_2—R + \frac{5}{2}O_2 \xrightarrow[\text{(săruri de Mn sau Co)}]{(100\text{-}120^\circ C)} R'—COOH + R—COOH + H_2O$

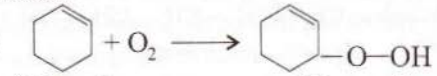
parafine (C_{20} - C_{25})

• Prin oxidarea etenei cu O_2 în prezență de Ag fin divizat, se obține oxid de etenă.

$CH_2=CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{(Ag,\ 200^\circ C,\ 11\ atm)} CH_2—CH_2$ (cu O în punte)

• Alchenele se pot oxida ușor cu O_2 la temperatura obișnuită în poziția alilică cu formare de hidroperoxizi.

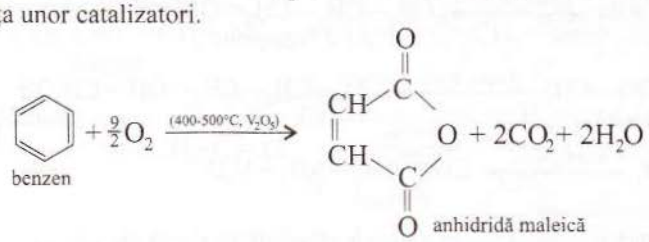
Exemplu:



ciclohexenă — hidroperoxid

• Arenele se pot oxida cu O_2 din aer la nucleu sau în catena laterală în poziția benzilică în prezența unor catalizatori.

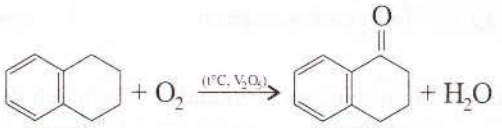
Exemple:



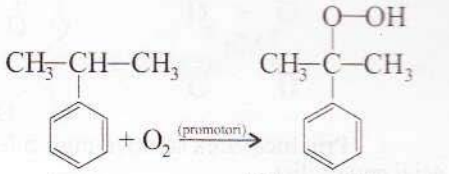
benzen — anhidridă maleică

$C_6H_5-CH_2-CH_2+ O_2 \xrightarrow{(100°C,\ săruri\ de\ Co\ sau\ Mn)} C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3+ H_2O$

etilbenzen — acetofenonă

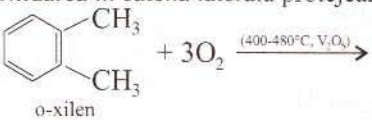


tetralină — α-tetralonă



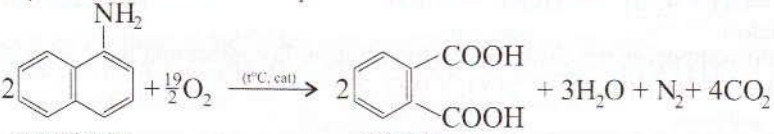
cumen — hidroperoxid de cumen

Oxidarea în catena laterală protejează nucleul benzenic.

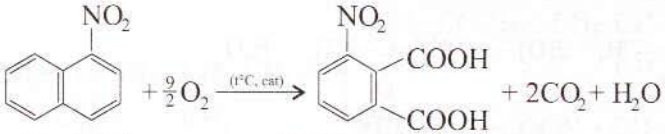
Exemplu: 

o-xilen — acid ftalic

În cazul derivaților naftalinei, se oxidează mai ușor nucleul pe care se află un substituent de ordinul I și nu se oxidează nucleul pe care se află un substituent de ordinul II.

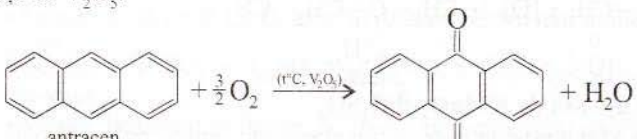
Exemple: 

α-naftilamină — acid ftalic



α-nitronaftalină — acid 3-nitro-1,2-benzendicarboxilic

Antrachinona se obține industrial prin oxidarea antracenului cu aer la temperaturi ridicate în prezență de V_2O_5.



antracen — antrachinonă

Oxidări cu reactivul Baeyer (soluție apoasă neutră sau slab bazică de $KMnO_4$)

• Soluția apoasă de $KMnO_4$ se alcalinizează slab prin adăugare de Na_2CO_3. Reactivul Baeyer eliberează oxigen conform procesului redox:

$\overset{+7\ -2}{2KMnO_4} + H_2O \rightarrow 2KOH + \overset{+4}{2MnO_2} + 3\overset{0}{[O]}$

violet — p.p. brun

În prezența reactivului Baeyer, la temperatura obișnuită, se scindează legătura π din legătura C=C sau C≡C și nu se scindează legătura σ.

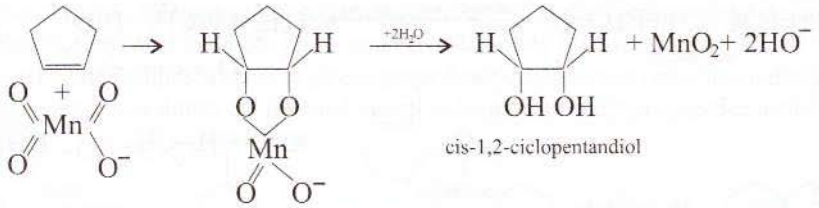
• Alchenele se oxidează cu reactivul Baeyer, la temperatura camerei, formând dioli vicinali. În același mod se pot oxida și cu OsO_4.

Exemplu: $CH_3-CH=CH_2+ [O] + H_2O \longrightarrow CH_3-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$

propenă — 1,2-propandiol

Cicloalchenele dau dioli cis.

Exemplu:



Prin încălzirea soluției, moleculele diolilor sunt scindate rezultând cetone, aldehide sau acizi carboxilici.

• Alchinele se oxidează cu reactivul Baeyer la temperatura camerei la oxoacizi sau dicetone.

Exemple: $CH_3-C\equiv CH + 3[O] \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COOH$
propină — acid piruvic

$CH_3-C\equiv C-CH_3 + 2[O] \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$
2-butină — butandionă

$HC\equiv CH + 4[O] \longrightarrow HOOC-COOH$
acetilenă — acid oxalic

• Și alți compuși se pot oxida cu reactivul Baeyer la contact mai îndelungat și la cald.

Exemple: $HOOC-COOH + [O] \rightarrow 2CO_2 + H_2O$
acid oxalic

$HCOOH + [O] \rightarrow CO_2 + H_2O$
acid formic

$C_6H_5-CH_2-CH_3 + 2[O] \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2O$
etilbenzen — acetofenonă

$C_6H_5-CH_3 + 3[O] \rightarrow C_6H_5-COOH + H_2O$
toluen — acid benzoic

$CH_3-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 + [O] \rightarrow CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$
sec-butilbenzen — 2-fenil-2-butanol

Oxidări cu soluție apoasă de $KMnO_4$ și H_2SO_4

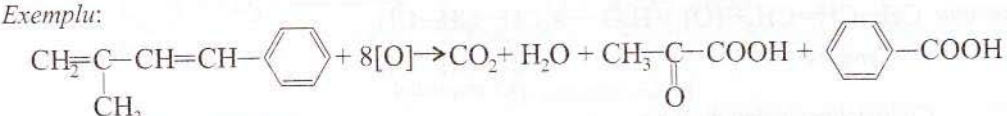
• Soluția acidă de $KMnO_4$ este un agent oxidant energic pentru multe clase de compuși organici.

$\overset{+7\ -2}{2KMnO_4} + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \overset{+2}{2MnSO_4} + 3H_2O + \overset{0}{5[O]}$
violet — incolor

• Alcanii, benzenul și naftalina, acizii carboxilici saturați nu decolorează soluția acidă de $KMnO_4$.

• În funcție de structura lor, alchenele și alcadienele pot forma prin oxidare energică: CO_2 și H_2O (din $CH_2=$), acizi carboxilici (din $RCH=$), cetone (din $R_2C=$), oxoacizi (din $=CR-CH=$), acizi dicarboxilici (din $=CH-R-CH=$), dicetone (din $=CR-RC=$). Din fragmentul $=CH-CH=$ se obține inițial acid oxalic (HOOC—COOH) și în final CO_2 și H_2O. În exces de agent oxidant, moleculele α-oxoacizilor și ale α-dicetonelor se scindează cu formare de acizi.

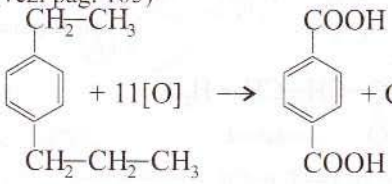
Exemplu:



1-fenil-3-metil-1,3-butadienă

• Arenele se oxidează în catena laterală, cu scinderea acesteia dacă este cazul, în poziția benzilică (vezi pag. 105)

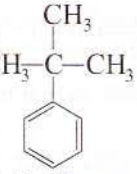
Exemplu:



1-etil-4-propilbenzen — acid tereftalic

Dacă atomul de carbon din poziția benzilică este hibridizat sp^3 și cuaternar, arena nu se oxidează.

Exemplu:



terț-butilbenzen

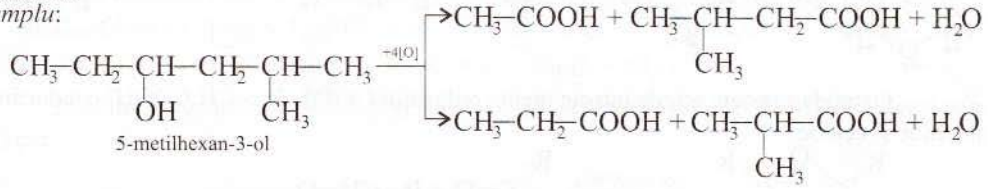
• Alcoolii primari și aldehidele sunt oxidați la acizi carboxilici.

Exemplu: $HO-CH_2-CH_2-CH=O + 3[O] \rightarrow HOOC-CH_2-COOH + H_2O$

3-hidroxipropanal — acid malonic

Alcoolii secundari, cetonele și alcoolii terțiari își fragmentează catena cu formare de acizi carboxilici.

Exemplu:



5-metilhexan-3-ol

Oxidări cu soluție apoasă de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4

• Soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$ este un oxidant pentru mai multe clase de compuși organici.

$$\overset{+6}{K_2}\overset{}{Cr_2}\overset{-2}{O_7} + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + \overset{+3}{Cr_2}(SO_4)_3 + 4H_2O + 3\overset{0}{[O]}$$

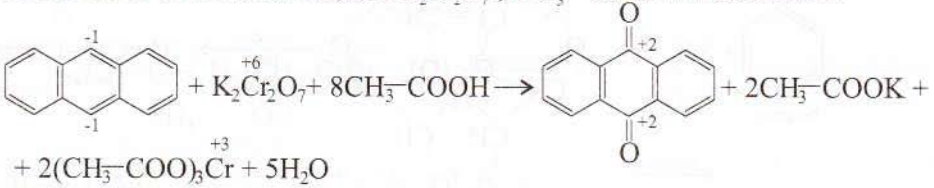
portocaliu — verde

• Alcanii, benzenul, naftalina, acizii carboxilici saturați nu schimbă culoarea soluției acide de $K_2Cr_2O_7$.

• Alchenele și alcadienele se comportă la fel ca și în prezența soluției acide de $KMnO_4$.

• Arenele cu catenă laterală se comportă față de soluția acidă de $K_2Cr_2O_7$ la cald la fel ca și față de soluția acidă de $KMnO_4$.

Antracenul se oxidează cu soluția de $K_2Cr_2O_7$ și CH_3-COOH la antrachinonă.



$$+ 2(CH_3-COO)_3\overset{+3}{Cr} + 5H_2O$$

$$2\overset{-1}{C} \xrightarrow{-6e} 2\overset{-2}{C} \quad \text{oxidare}$$

$$\overset{+6}{Cr} \xrightarrow{+3e} \overset{+3}{Cr} \quad \text{reducere} \mid 2$$

• Alcoolii primari se oxidează inițial la aldehide care, în contact mai îndelungat cu agentul oxidant în exces, trec în acizi carboxilici.

Exemplu: $CH_3-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow[-H_2O]{+[O]} CH_3-CH_2-CH=O \xrightarrow{+[O]} CH_3-CH_2-COOH$

1-propanol — propanal — acid propanoic

Alcoolii secundari se oxidează la cetone.

Exemplu: $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3 + [O] \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_2-CH_3 + H_2O$

2-butanol — butanonă

Alcoolii terțiali nu se oxidează.

Oxidarea alcoolilor primari la aldehide și a celor secundari la cetone se mai poate realiza și cu CrO_3 în soluție de piridină sau cu MnO_2 în solvent inerți (hidrocarburi). Acești agenți oxidanți nu atacă legăturile duble.

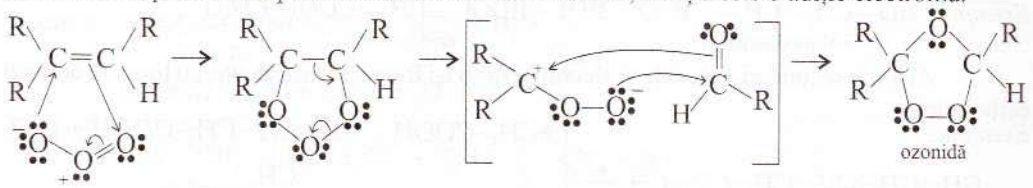
Exemplu: $CH_2=CH-CH_2-CH_2-OH + [O] \xrightarrow{(CrO_3/C_5H_5N)} CH_2=CH-CH_2-CH=O + H_2O$

3-buten-1-ol — 3-butenal

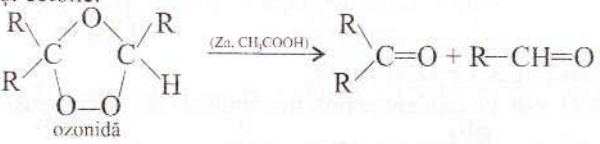
Aldehidele se oxidează mai ușor decât alcoolii primari și în prezența mai multor agenți oxidanți (vezi pag. 192)

Oxidări cu O_3

• Oxidarea alchenelor cu O_3, la temperaturi scăzute (-78°C) conduce la ozonide, compuși cu caracter exploziv. Din punct de vedere al mecanismului, reacția este o adiție electrofilă.

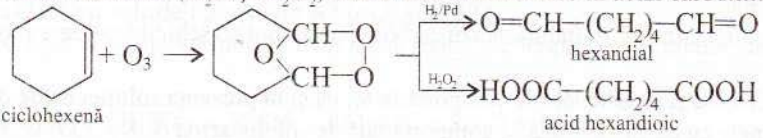


Ozonida se poate scinda într-un mediu reducător (H_2/Pd, Zn + CH_3COOH) conducând la aldehide și cetone.

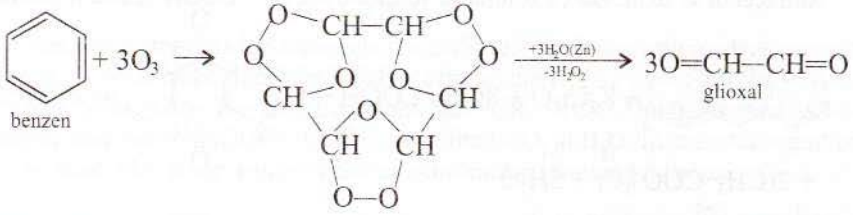


În medii oxidante (H_2O și H_2O_2) aldehidele formate trec în acizi carboxilici.

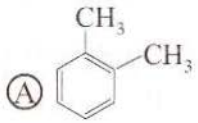
Exemplu:



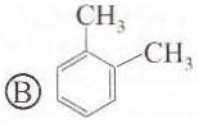
• Nucleul benzenic reacționează mai greu, la un contact prelungit cu O_3.



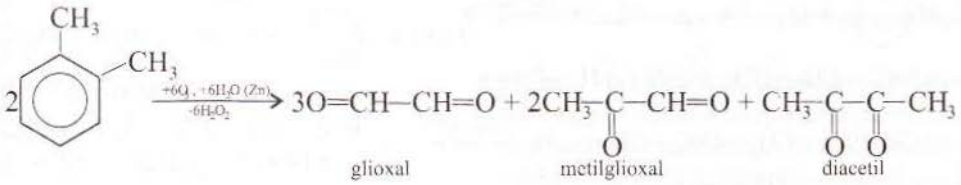
Orto-xilenul formează prin oxidare cu O_3 glioxal, metilglioxal și diacetil în raport molar 3:2:1, ca și când ar fi un amestec echimolecular de compuși cu structurile Kékulé A și B.



Ⓐ



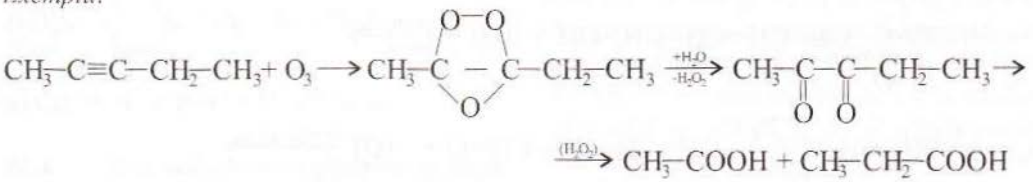
Ⓑ



glioxal metilglioxal diacetil

• Alchinele formează ozonide care se descompun cu apă la dicetone. Acestea sunt oxidate la acizi de H_2O_2 formată în reacție.

Exemplu:



Oxidări cu reactivii Tollens și Fehling

Aldehidele și aldozele se pot oxida cu reactivul Tollens ($[Ag(NH_3)_2]OH$) cu formarea oglinzii de argint și cu reactivul Fehling cu formare de Cu_2O, precipitat cărămiziu (vezi pag. 192, 260).

$R{-}CH{=}O + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow R{-}COOH + 2Ag + 4NH_3 + H_2O$

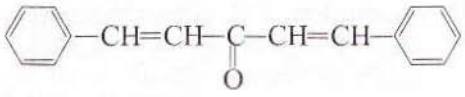
$R{-}CH{=}O + 2Cu^{2+} + 4HO^- \rightarrow R{-}COOH + Cu_2O + 2H_2O$

În chimia organică sunt utilizați și alți oxidanți: peracizi (vezi pag. 193), HNO_3 (vezi pag. 260) etc.

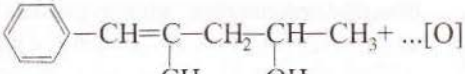
PROBLEME

21.1. Să se completeze ecuațiile următoarelor reacții de reducere sau oxidare.

a) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NO_2 + ...e^- + ...H^+ \xrightarrow{(Fe+HCl)}$

b)  $\xrightarrow{(NaBH_4,\ H_3O^+)}$

c) $CH_3{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH{-}CH_3 + ...H_2 \xrightarrow{(Ni)}$

d)  $\xrightarrow{(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)}$

e) $CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}{-}CH{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_3 + ...O_3 \rightarrow ..... \xrightarrow{+H_2O\ (Zn)}$

f) $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}C{\equiv}CH + ...[O] \xrightarrow{(KMnO_4,\ HO^-)} ..... \xrightarrow{(H_2SO_4)}$

g) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-COO-CH_3 \xrightarrow{(LiAlH_4,\ H_3O^+)}$

h) $+ O_3 \longrightarrow$ ..... $\xrightarrow{+H_2O\ (H_2O_2)}$

i) $N\equiv C-CH_2-CH_2-C\equiv N + ...H_2 \xrightarrow{(Pt/C)}$

j) $CH_2=CH-CH_2-C\equiv C-CH_3 + ...H_2 \xrightarrow{(Pd/Pb^{2+})}$

k) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-$ $+ ...\ e^- + ...H^+ \xrightarrow{(Na+C_2H_5OH)}$

l) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH=CH-CH_2-OH + 7[O] \xrightarrow[(exces)]{(K_2Cr_2O_7+H_2SO_4)}$

m) CH_3-CH_2- $-CH=CH-CH_2-CH=O + ...[O] \xrightarrow{(KMnO_4-H_2SO_4)}$

21.2. Pentru fiecare dintre sintezele de mai jos, să se identifice etapele, știind că sunt numai reacții de oxidare și reducere care au loc în prezența agenților oxidanți și reducători din paranteză.

a) $CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-OH$

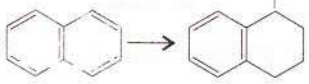
($KMnO_4 + H_2SO_4$; $LiAlH_4$, H_3O^+)

b) $C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-CH_2-OH$

($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; H_2, Pd/Pb^{2+}, $LiAlH_4$, H_3O^+)

c) $C_6H_5-CH_2-CH_3 \rightarrow C_6H_5-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

($KMnO_4$, t°C; $Na+C_2H_5OH$)

d) 

(H_2, Ni; $NaBH_4$, H_3O^+; O_2, V_2O_5, t°C)

e) $CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

($KMnO_4$, H_2, Pd/Pb^{2+})

f) $CH_3-C\equiv CH \rightarrow CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH$

($KMnO_4$, H_2, Ni)

g) $=O \rightarrow CH_2-(CH_2)_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2$

($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; $LiAlH_4$, H_3O^+)

h) CH_3- $-CO-NH-CH_3 \rightarrow$

$\rightarrow CH_2-$ $-CH_2-NH-CH_3$

($K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$; $LiAlH_4$, H_3O^+)

i) $CH_3-CH_2-COCl \rightarrow CH_3-CH_2-COOH$

($[Ag(NH_3)_2]OH$, H_2, Pd/Pb^{2+})

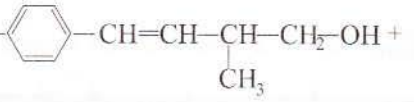
j)

($Na+C_2H_5-OH$, $KMnO_4$)

21.3. Să se completeze și să se egaleze ecuațiile următoarelor procese redox:

a) $CH_3-CH=CH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow a + b + K_2SO_4 + c + H_2O$

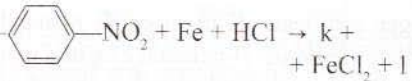
b) $+ KMnO_4 + H_2O \rightarrow d + KOH + e$

c) 

$$+KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow HOOC\text{—}C_6H_4\text{—}COOH + f + g + h + H_2O$$

d) $CH_3\text{—}(CH_2)_{10}\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}(CH_2)_{10}\text{—}CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3\text{—}(CH_2)_{10}\text{—}COOH + i$

e) $O{=}CH\text{—}CH{=}O + Na + C_2H_5\text{—}OH \rightarrow j + C_2H_5\text{—}ONa$

f) 

g) $CH_2{=}CH\text{—}CH{=}O + H_2 \xrightarrow{(Ni)} m$

21.4. Prin deshidratarea glicerinei se obțin 560 g de acroleină. Jumătate din cantitate este oxidată cu soluție de $KMnO_4$ și H_2SO_4 de concentrație 1,4M, iar cealaltă jumătate este redusă cu H_2 în prezență de Pd/C. Să se calculeze:

a) volumul de soluție acidă de $KMnO_4$ consumat, considerând că se folosește un exces de soluție oxidantă față de cantitatea stoechiometric necesară de 5%;

b) volumul (c.n.) ocupat de gazul rezultat din reacția de oxidare;

c) masa de produs organic rezultat din procesul de reducere, dacă randamentul procesului este de 95%;

d) volumul ocupat la 27°C și 3 atm de hidrogenul utilizat, dacă s-a introdus în proces cantitatea de H_2 stoechiometric necesară reducerii întregii cantități de acroleină.

21.5. O probă de alcool p-metilbenzilic impurificat cu p-metilbenzaldehidă este tratată mai întâi cu $NaBH_4$ în mediu acid, când se consumă 19 g de $NaBH_4$ (1 mol de $NaBH_4$ cedează 1 mol de ioni H^-), și apoi cu o soluție de $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 de concentrație 2M, la cald și pentru un timp mai îndelungat, când se consumă 5L de soluție.

a) Să se determine masa probei de alcool p-metilbenzilic și puritatea ei.

b) Să se calculeze masa de $KMnO_4$ și masa de soluție de H_2SO_4 de concentrație 98% necesare obținerii soluției acide de $KMnO_4$ care se consumă la oxidarea unei probe de alcool p-metilbenzilic identice cu proba considerată.

21.6. O probă A de 1-fenilpropină cu masa de 116 g este tratată la temperatura camerei cu 2L de soluție slab bazică de $KMnO_4$ de concentrație 0,6 M. Amestecul de compuși organici rezultați din reacție este supus hidrogenării cu H_2 în exces în prezență de Ni la temperaturi și presiuni obișnuite. O altă probă B de 1-fenilpropină identică cu proba A este supusă hidrogenării cu H_2 în exces în prezență de Pd/Pb^{2+} și apoi este tratată la temperatura camerei cu 1 L de soluție slab bazică de $KMnO_4$ 0,8M. O a treia probă C de 1-fenilpropină cu masa de 34,8 g este supusă hidrogenării cu H_2 în exces în prezență de Ni la temperaturi și presiuni obișnuite și apoi este tratată la cald cu 400 g de soluție slab bazică de $KMnO_4$ de concentrație 15,8%. Să se calculeze:

a) masa amestecutului de compuși organici obținuți după hidrogenare din proba A;

b) numărul de moli de izomer cis și numărul de moli de izomer trans rezultați din hidrogenarea probei B;

c) masa compusului organic obținut în final după oxidare din proba B;

d) masa compusului organic obținut în final după oxidare din proba C;

e) volumul (c.n.) de H_2 consumat în toate procesele de hidrogenare considerate.

22 Compuşi organici cu caracter acid şi cu caracter bazic

Caracter acid, caracter bazic

• Conform teoriei protolitice, **acizii** sunt specii chimice (molecule sau ioni) capabile să cedeze protoni (H^+).

În molecula unui acid, atomul de hidrogen este legat de un atom de nemetal printr-o legătură covalentă polară. În general, cu cât polaritatea legăturii H-nemetal este mai mare, cu cât legătura H-nemetal este mai labilă şi cu cât anionul A^- este mai stabil, cu atât acidul H-A este mai tare, adică are o tendinţă accentuată de a ceda protoni.

Ionizarea acizilor foarte tari în soluţie apoasă este, practic o reacţie totală.

$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+ \quad [H_3O^+] = c_{HA} \qquad pH = -lg[H_3O^+] = -lgc_{HA}$$

Acizii slabi ionizează puţin în soluţie apoasă, reacţia fiind reversibilă.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

$$k_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} \text{ şi } pk_a = -lgk_a$$

Pentru acizii slabi ($k_a < 10^{-4}$ mol/L): $[H_3O^+] = \sqrt{k_a \cdot c_{HA}}$ şi $pH = \frac{1}{2}pk_a - \frac{1}{2}lg\,c_{HA}$

Un acid este cu atât mai tare cu cât valoarea constantei de aciditate k_a este mai mare sau cu cât valoarea exponentului de aciditate pk_a este mai mică:

- acizi foarte tari	$pk_a < 1$	$k_a > 10^{-1}$
- acizi de tărie moderată	$pk_a = 1 - 3$	$k_a = 10^{-1} - 10^{-3}$
- acizi slabi	$pk_a = 3 - 5$	$k_a = 10^{-3} - 10^{-5}$
- acizi foarte slabi	$pk_a = 5 - 15$	$k_a = 10^{-5} - 10^{-15}$
- acizi extrem de slabi	$pk_a > 15$	$k_a < 10^{-15}$

• Conform teoriei protolitice, **bazele** sunt specii chimice (molecule sau ioni) capabile să accepte protoni (H^+).

O bază posedă la unul dintre atomii ei o pereche de electroni neparticipanţi la legătură de care se poate fixa un proton printr-o legătură covalentă coordinativă. Cu cât densitatea de electroni de la atomul care acceptă protonul este mai mare şi cu cât accesul protonului la perechea de electroni este mai facil (împiedicare sterică mică), cu atât baza este mai tare, adică are o tendinţă accentuată de a accepta protoni.

Ionizarea bazelor foarte tari în soluţie apoasă este, practic, o reacţie totală.

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + HO^- \quad [HO^-] = c_B, \; [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]} \text{ şi } pH = 14 + lgc_B$$

Bazele slabe ionizează puţin în soluţie apoasă, reacţia fiind reversibilă.

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + HO^-$$

$$k_b = \frac{[HO^-]\cdot[BH^+]}{[B]} \text{ şi } pk_b = -lgk_b$$

Pentru bazele slabe ($k_b < 10^{-4}$ mol/L): $[HO^-] = \sqrt{k_b \cdot c_B}$, $[H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{[HO^-]}$ sau $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{k_w \cdot k_a}{c_B}}$ şi $pH = \frac{1}{2}pk_a + \frac{1}{2}\lg c_B + 7$, unde k_a este constanta de aciditate a acidului conjugat.

O bază este cu atât mai tare cu cât valoarea constantei de bazicitate k_b este mai mare sau cu cât valoarea exponentului de bazicitate pk_b este mai mică.

• Un acid (HA) se transformă în baza conjugată (A^-) prin cedarea unui proton, iar o bază (B) trece în acidul conjugat (BH^+) prin acceptarea unui proton.

$$\underset{\text{acid}}{HA} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{bază}}{A^-} \qquad \underset{\text{acid}}{BH^+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} \underset{\text{bază}}{B}$$

Cu cât un acid este mai tare (cedează mai uşor protoni), cu atât baza lui conjugată este mai slabă (acceptă mai greu protoni) şi invers.

Pentru un cuplu acid - bază conjugată, la 25°C, sunt valabile relaţiile:

$$k_a \cdot k_b = 10^{-14} \qquad \text{şi} \qquad pk_a + pk_b = 14$$

Se recomandă caracterizarea unui cuplu acid - bază conjugată numai prin constanta de aciditate (k_a) sau prin exponentul de aciditate (pk_a).

Exemplu: $CH_3—COOH / CH_3—COO^-$ $\quad k_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ mol/L $\quad pk_a = 4{,}74$

$CH_3—NH_3^+ / CH_3—NH_2$ $\quad k_a = 2{,}27 \cdot 10^{-11}$ mol/L $\quad pk_a = 10{,}64$

• Un acid cedează protoni bazei conjugate a unui acid mai slab decât el, punând în libertate acidul mai slab.

Exemplu: $HCl + CH_3—COO^- \rightarrow Cl^- + CH_3—COOH$ $\quad pk_a(HCl) = -7$

$pk_a(CH_3COOH) = 4{,}74$

O bază acceptă protoni de la acidul conjugat al unei baze mai slabe decât ea, punând în libertate bază mai slabă.

Exemplu: $NH_3 + C_6H_5—NH_3^+ \rightarrow NH_4^+ + C_6H_5—NH_2$ $\quad pk_b(NH_3) = 4{,}74$

$pk_b(C_6H_5—NH_2) = 9{,}42$

Compuşi organici cu caracter acid

Printre compuşii organici cu caracter acid se află: alchinele cu tripla legătură la marginea catenei, alcoolii, fenolii, acizii carboxilici, acizii sulfonici.

Caracterul acid al acestor compuşi creşte în ordinea:

alchine < alcooli < fenoli < acizi carboxilici < acizi sulfonici

• Atomii de carbon triplu legaţi sunt hibridizaţi sp şi au caracter slab electronegativ. De aceea legătura H—C sp este slab polară ($H^{\delta+}—C^{\delta-}$) şi hidrogenul poate fi cedat ca proton. Alchinele cu tripla legătură la marginea catenei ($R—C\equiv CH$) sunt acizii foarte slabi ($k_a = 10^{-25}$mol/L, $pk_a = 25$). Nu ionizează în soluţie apoasă, nu schimbă culoarea indicatorilor acido - bazici, dar reacţionează la cald în medii anhidre cu metalele alcaline, cu formare de alchiluri ionice, numite uzual acetiluri, şi cu degajare de hidrogen (vezi pag. 84).

Exemplu: $\underset{\text{propină}}{CH_3—C\equiv CH} + Na \xrightarrow{(t°C)} \underset{\text{acetilura propinei}}{CH_3—C\equiv C^-Na^+} + \frac{1}{2}H_2$

Anionul acetilură (R—C≡C⁻) este o bază foarte tare ($k_b = 10^{11}$mol/L, $pk_b = -11$) și hidrolizează puternic, regenerând cantitativ alchina.

Exemplu: $CH_3—C{\equiv}C^-Na^+ + H_2O \rightarrow CH_3—C{\equiv}CH + NaOH$

• În molecula alcoolilor (R—OH), radicalul hidrocarbonat exercită un efect inductiv respingător de electroni (+Is) și mărește densitatea de electroni de la atomul de oxigen. Din acest motiv, legătura O—H din alcooli este mai puțin polară decât legătura O—H din apă și, în consecință, alcoolii cedează protoni mai greu decât apa și sunt acizi mai slabi decât apa ($k_a = 10^{-16}$-10^{-18}mol/L, $pk_a = 16$-18).

Alcoolii nu ionizează practic în soluție apoasă, nu schimbă culoarea indicatorilor acido - bazici, dar au capacitatea de a reacționa cu metalele active (Na, K, Mg, Al) cu formare de alcoolați și cu degajare de hidrogen.

Exemplu: $\underset{\text{etanol}}{CH_3—CH_2—OH} + Na \rightarrow \underset{\substack{\text{etanolat de sodiu}\\(\text{etoxid de sodiu})}}{CH_3—CH_2—O^-Na^+} + \frac{1}{2}H_2$

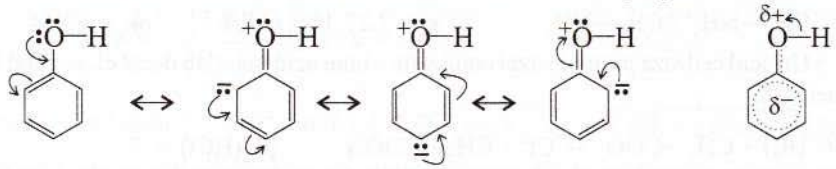
Pentru că alcoolii sunt acizi mai slabi decât apa, reacția metalelor alcaline cu alcoolii lichizi anhidri este mai puțin violentă decât reacția lor cu apa.

Pentru că ionul alcoolat (R—O⁻) este o bază tare ($k_b = 10^2$-10^4mol/L, $pk_b = -2$ la -4), alcoolații alcalini hidrolizează puternic, regenerând cantitativ alcoolul.

Exemplu: $CH_3—CH_2—O^-Na^+ + H_2O \rightarrow CH_3—CH_2—OH + NaOH$

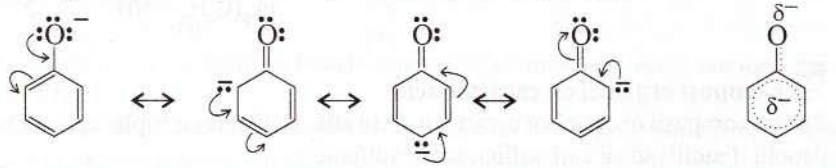
• În molecula unui fenol, se exercită un efect electromer respingător de electroni (+Es).

Exemplu:



Drept urmare, se micșorează densitatea de electroni de la atomul de oxigen, care se pozitivează și devine mai atrăgător de electroni, polarizând mai mult legătura O—H. Astfel, legătura O—H din fenoli este mai slabă decât legătura O—H din alcooli și din apă. În anionul fenolat (Ar—O⁻), efectul +Es este mai accentuat și conduce la delocalizarea sarcinii negative de la atomul de oxigen pe nucleul aromatic și la stabilizarea acestui anion.

Exemplu:



În consecință, fenolii au o tendință mai accentuată de a ceda protonii decât alcoolii și decât apa și sunt acizi mai tari decât alcoolii și decât apa ($k_a = 10^{-8}$-10^{-10}mol/L, $pk_a = 8$-10).

Echilibrul de ionizare a fenolilor este mult deplasat spre stânga.

Exemplu: $C_6H_5—OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5—O^- + H_3O^+$

Fenolii nu impresionează indicatorii acido - bazici, dar au capacitatea de a reacționa cu metalele alcaline și cu hidroxizii alcalini, în condiții care fac reacțiile posibile din punct de vedere cinetic.

Exemple: $\underset{\text{fenol}}{C_6H_5—OH} + Na \rightarrow \underset{\substack{\text{fenolat de sodiu}\\(\text{fenoxid de sodiu})}}{C_6H_5—O^-Na^+} + \frac{1}{2}H_2$

$C_6H_5—OH + NaOH \rightarrow C_6H_5—O^-Na^+ + H_2O$

Fenolii reacţionează cu carbonaţii neutri alcalini, dar nu reacţionează cu carbonaţii acizi alcalini.

Exemplu: $C_6H_5—OH + Na_2CO_3 \rightarrow C_6H_5—ONa + NaHCO_3$ $\quad pk_a(C_6H_5—OH) = 9,89$; $pk_a(HCO_3^-) = 10,4$

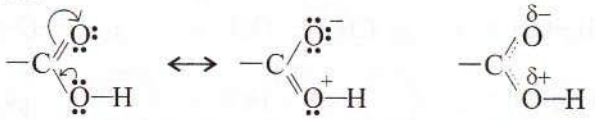
Fenolii sunt acizi mai slabi decât acidul carbonic (H_2CO_3) şi decât acizii carboxilici şi sunt deplasaţi din fenolaţi de către aceşti acizi.

Exemplu: $C_6H_5—ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5—OH + NaHCO_3$

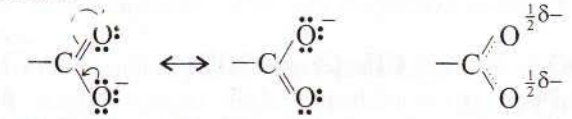
Ionul fenolat ($Ar—O^-$) este o bază slabă ($k_b = 10^{-6}$-10^{-4}mol/L, $pk_b = 6 - 4$) şi fenolaţii alcalini sunt parţial hidrolizaţi în soluţie apoasă.

Exemplu: $C_6H_5—ONa + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5—OH + NaOH$

• Efectul electromer din grupa carboxil (—COOH) determină o pozitivare a atomului de oxigen din grupa —OH.



Acest atom de oxigen devine mai atrăgător de electroni şi determină o polaritate mai mare a legăturii O—H. În consecinţă, atomul de hidrogen este mai slab legat şi grupa carboxil cedează relativ uşor protonul (H^+). În ionul carboxilat ($R—COO^-$), efectul electromer este mai accentuat şi stabillizează acest anion.



Aceste aspecte structurale fac ca acizii carboxilici să fie acizi mai tari decât fenolii. Compuşii carboxilici sunt acizi slabi ($k_a \approx 10^{-5}$mol/L, $pk_a \approx 5$).

În soluţie apoasă, acizii carboxilici sunt parţiali ionizaţi şi schimbă culoarea indicatorilor acido - bazici.

Exemplu: $CH_3—COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3—COO^- + H_3O^+$
acid acetic — acetat

Acizii carboxilici inferiori lichizi, anhidri sau în soluţie apoasă, reacţionează cu metalele active, cu oxizii bazici şi cu bazele insolubile.

Exemple: $2CH_3—COOH + Mg \rightarrow (CH_3—COO)_2Mg + H_2$
$2CH_3—COOH + CuO \rightarrow (CH_3—COO)_2Cu + H_2O$
$2CH_3—COOH + Cu(OH)_2 \rightarrow (CH_3—COO)_2Cu + 2H_2O$

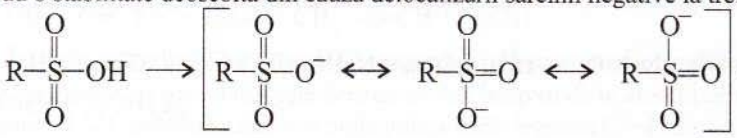
Acizii carboxilici lichizi sau solizi, solubili sau insolubili în apă, reacţionează cu soluţiile apoase ale hidroxizilor alcalini cu formare de săruri solubile.

Exemplu: $HOOC—COOH + 2KOH \rightarrow KOOC—COOK + 2H_2O$
acid oxalic — oxolat de potasiu

Acizii carboxilici sunt acizi mai slabi decât acizii minerali, dar mai tari decât acidul carbonic. „Dizolvarea" acizilor carboxilici în soluţiile apoase ale carbonaţilor acizi alcalini cu degajare de CO_2 reprezintă reacţia de recunoaştere a acizilor carboxilici (vezi pag. 305).

Exemplu: $C_6H_5—COOH + NaHCO_3 \rightarrow C_6H_5—COONa + CO_2 + H_2O$
acid benzoic — benzoat de sodiu

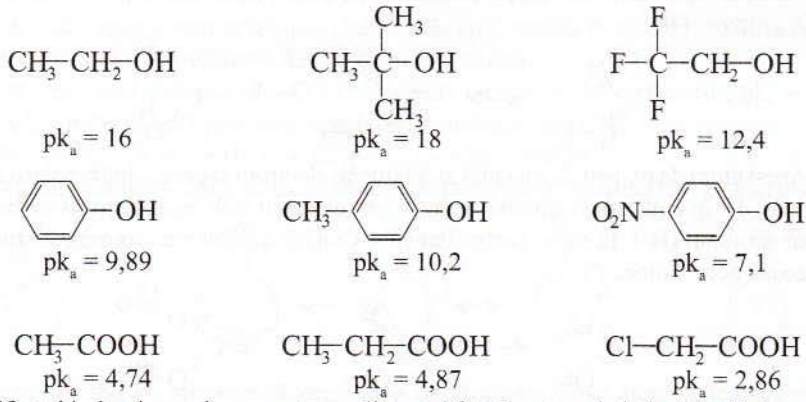
• Acizii sulfonici sunt acizi tari ($CH_3—SO_3H$, $pk_a = -1,2$, $C_6H_5—SO_3H$, $pk_a = -6,5$). Bazele lor conjugate au o stabilitate deosebită din cauza delocalizării sarcinii negative la trei atomi de oxigen.



• Grupele care exercită efecte inductive sau electromere respingătoare de electroni măresc densitatea de electroni de la atomul de oxigen din grupa O—H din alcooli, fenoli sau acizi carboxilici, destabilizează anionii alcoolat (R—O^-), fenolat (Ar—O^-) sau carboxilat (R—COO^-) și astfel micșorează caracterul acid al acestor compuși organici.

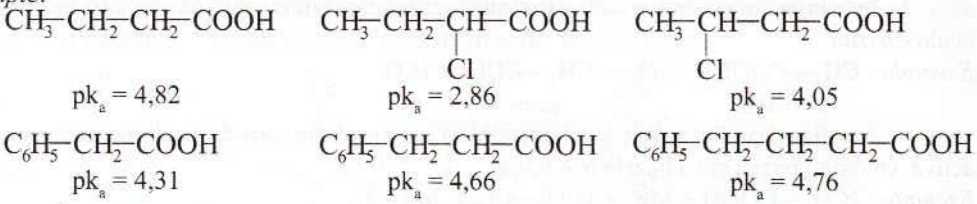
Grupele care exercită efecte inductive sau electromere atrăgătoare de electroni micșorează densitatea de electroni de la atomul de oxigen din grupa O—H din alcooli, fenoli și acizi carboxilici, stabilizează anionii alcoolat, fenolat și carboxilat și astfel măresc caracterul acid al acestor compuși organici.

Exemple:



• Efectul inductiv scade cu creșterea distanței față de atomul cheie și în felul acesta scade și influența lui asupra acidității compușilor organici.

Exemple:



• În acizii dicarboxilici, o grupă carboxil exercită un efect inductiv atrăgător de electroni și mărește aciditatea celeilalte grupe carboxil.

Exemple: $HOOC—COOH + H_2O \rightleftharpoons HOOC—COO^- + H_3O^+$ $\quad pk_{a1} = 1,27$

$HOOC—CH_2—COOH + H_2O \rightleftharpoons HOOC—CH_2—COO^- + H_3O^+$ $\quad pk_{a1} = 2,85$

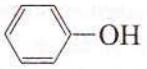
Ionizarea uneia dintre grupe schimbă tipul efectului inductiv. Ionul —COO^- exercită un efect inductiv respingător de electroni și micșorează aciditatea grupei carboxil neionizate.

Exemple: $^-OOC—COOH + H_2O \rightleftharpoons {}^-OOC—COO^- + H_3O^+$ $\quad pk_{a2} = 4,27$

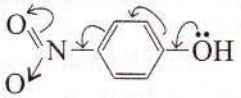
$^-OOC—CH_2—COOH + H_2O \rightleftharpoons {}^-OOC—CH_2—COO^- + H_3O^+$ $\quad pk_{a2} = 5,7$

• Aciditatea fenolului poate fi mult mărită prin grefarea pe nucleul benzenic a unui număr mai mare de grupe puternic atrăgătoare de electroni.

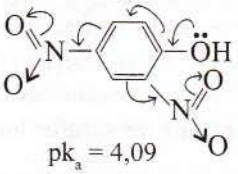
Exemplu:



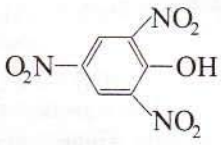
$pk_a = 9,89$



$pk_a = 7,1$



$pk_a = 4,09$

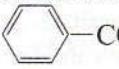


$pk_a = 0,25$

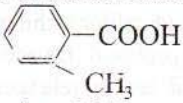
• Caracterul acid al acizilor benzoici substituiţi este influenţat de mai mulţi factori: natura substituenţilor, efectele electronice pe care le pot genera aceştia, poziţia substituenţilor faţă de grupa carboxil, existenţa unor poziţii aglomerate steric.

Acizii benzoici cu substituenţi în poziţia orto faţă de grupa carobxil sunt acizi mai tari decât acidul benzoic, deoarece repulsiile care apar între aceste grupe apropiate în spaţiu (efect orto-steric) determină o deviere mai mare a planului grupei carboxil faţă de planul nucleului aromatic şi o micşorare a electului -Es din acidul benzoic.

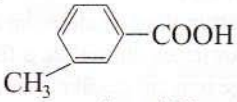
Exemple:



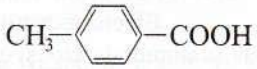
$pk_a = 4,2$



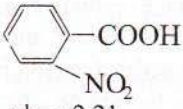
$pk_a = 3,91$



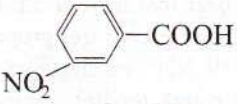
$pk_a = 4,27$



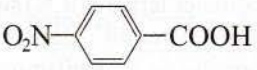
$pk_a = 4,38$



$pk_a = 2,21$



$pk_a = 3,49$



$pk_a = 3,42$

Când substituenţii se află în poziţia meta faţă de grupa carboxil, se manifestă doar efectul inductiv, de exemplu +Is al radicalului $—CH_3$ care micşorează aciditatea şi -Is al grupei $—NO_2$ care măreşte aciditatea.

Când substituenţii se află în poziţia para faţă de grupa carboxil, se manifestă mai intens efectul electromer, de exemplu efectul +Es al radicalului $—CH_3$ care micşorează aciditatea şi efectul -Es al grupei $—NO_2$ care măreşte aciditatea.

• Unele grupe puternic atrăgătoare de electroni ($—NO_2$, —COOR, >C=O, —C≡N) pot determina acidifierea unui atom de hidrogen din vecinătate şi un comportament de acid slab.

Exemplu:

$$C_2H_5—OOC—CH_2—COO—C_2H_5 + Na \rightarrow C_2H_5—OOC—\bar{C}H(\overset{+}{Na})—COO—C_2H_5 + \frac{1}{2}H_2$$

malonat de dietil — ester malonic sodat

$$C_2H_5—OOC—CH_2—COO—C_2H_5 + CH_3—CH_2—ONa \rightarrow C_2H_5—OOC—\bar{C}H(\overset{+}{Na})—COO—C_2H_5 + CH_3—CH_2—OH$$

$pk_a = 13,3$ — $pk_a = 16$

Compuşi organici cu caracter bazic

• Aminele sunt cei mai importanţi compuşi organici cu caracter bazic. Atomul de azot din grupa amino ($—NH_2$) posedă un orbital hibrid sp^3 dielectronic. Disponibilitatea acestei perechi de electroni neparticipanţi la legătură de a lega coordinativ protonul determină caracterul bazic al aminelor.

La dizolvarea în apă, aminele solubile ionizează într-o reacţie de echilibru, formând hidroxizi complet ionizaţi.

Exemplu: $(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + HO^-$

dimetilamină — dimetilamoniu

Aminele reacţionează cu acizii minerali (HCl, H_2SO_4), formând săruri de amoniu solubile în apă.

Exemplu: $\underset{\text{fenilamină}}{C_6H_5—NH_2} + HCl \rightarrow \underset{\text{clorură de fenilamoniu}}{C_6H_5—NH_3]^+Cl^-}$

$\underset{\text{metilamină}}{CH_3—NH_2} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{sulfat acid de metilamoniu}}{CH_3—NH_3]^+HSO_4^-}$

Aminele pot fi deplasate din sărurile lor de amoniu de bazele mai tari.

Exemplu:

$CH_3—NH_3]^+Cl^- + NaOH \rightarrow CH_3—NH_2 + H_2O + NaCl$ $\qquad pk_b(HO^-) = -1,74$

$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad pk_b(CH_3NH_2) = 3,35$

• Aminele sunt baze slabe, iar bazicitatea lor variază în funcție numărul și natura radicalilor legați de atomul de azot.

Aminele alifatice ($k_b=10^{-3}$-10^{-5}mol/L, pk_b=3 - 5) sunt baze mai tari decât amoniacul ($k_b=1,8\cdot10^{-10}$mol/L, $pk_b=4,74$), iar aminele aromatice ($k_b=10^{-10}$-10^{-14}mol/L, pk_b=10-14) sunt baze mai slabe decât amoniacul. Dintre ele, numai aminele alifatice schimbă culoarea turnesolului.

Efectul inductiv respingător de electroni al radicalilor alchil mărește densitatea de electroni de la atomul de azot și capacitatea aminei de a fixa protonul. De aceea, în seria alifatică, aminele primare ($R—NH_2$) sunt baze mai tari decât amoniacul, iar aminele secundare (R—NH—R), care au doi radicali cu caracter respingător de electroni, sunt baze mai tari decât aminele primare. Aminele alifatice terțiare (R_3N) sunt baze mai slabe decât aminele secundare sau chiar decât aminele primare în unele cazuri. Repulsiile dintre cele trei grupe alchil dintr-o amină terțiară cresc la formarea ionului de trialchilamoniu (R_3NH^+) cu structură tetraedrică, când distanțele dintre grupele alchil se micșorează. Din această cauză, tendința aminelor terțiare de a fixa protonul și de a-și schimba structura scade și scate bazicitatea lor.

Exemplu:

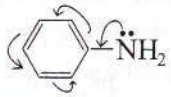
$\underset{pk_b=4,74}{NH_3} < \underset{pk_b=3,36}{C_2H_5—NH_2} < \underset{pk_b=3,25}{(C_2H_5)_3N} < \underset{pk_b=3,06}{(C_2H_5)_2NH}$

$\underset{pk_b=4,74}{NH_3} < \underset{pk_b=4,21}{(CH_3)_3N} < \underset{pk_b=3,38}{CH_3—NH_2} < \underset{pk_b=3,27}{(CH_3)_2NH}$

Efectul electromer care se manifestă în moleculele aminelor aromatice determină o micșorare a densității electornice de la atomul de azot și în consecință o micșorare a capacității de a fixa protonul.

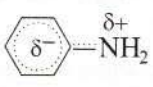
Bazicitatea aminelor aromatice este influențată de natura substituenților grefați pe nucleul aromatic. Substituenții respingători de electroni măresc bazicitatea aminelor, iar cei atrăgători de electroni micșorează bazicitatea aminelor.

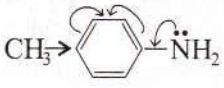
Exemplu:



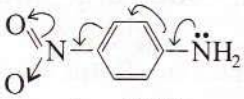
$pk_b = 9,42$

sau





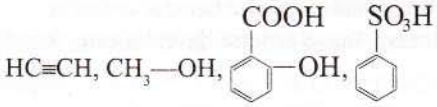
$pk_b = 8,92$



$pk_b = 12,88$

PROBLEME

22.1. Se consideră compușii organici:



a) Să se identifice compusul organic cu caracterul acid cel mai slab (compusul A) și să se scrie ecuația reacției lui cu Na la peste 200°C.

b) Să se calculeze masa de Na, de puritate 92% care se combină total cu 1,64L de compus A, măsurați la 50°C și 6,46 atm.

c) Să se identifice compusul organic cu pk_a cel mai mic (compusul B) și să se scrie ecuația reacției lui cu Na_2CO_3.

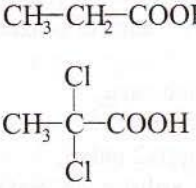
d) Să se calculeze masa de compus B

care reacționează cu 200 g de soluție de Na_2CO_3 de concentrație 10,6%.

e) Să se identifice compusul organic care reacționează cu NaOH în raport molar 1:2 (compusul C) și să se scrie ecuația reacției lui cu NaOH.

f) Să se calculeze numărul de moli de compus C care reacționează total cu 0,4 L de soluție de NaOH de concentrație 2 M.

22.2. Se consideră acizii carboxilici:



a) Să se identifice acidul cu pk_a cel mai mic (acidul A) și acidul cu pk_a cel mai mare (acidul B), cel de-al treilea fiind acidul C.

b) Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice:

$2B + Na_2O \rightarrow 2a + H_2O$

$A + H_2O \xrightarrow{(NaOH)} b + 2HCl$

$b + NaOH \rightarrow c + H_2O$

$b \xrightarrow{(LiAlH_4,\ exces,\ H_3O^+)} d + H_2O$

$d + 2K \rightarrow e + H_2$

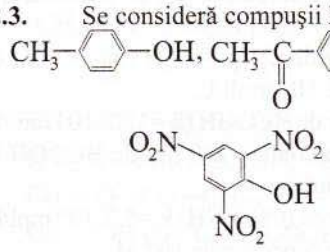
$C + H_2O \xrightarrow{(NaOH)} f + HCl$

$f + 2Na \rightarrow g + H_2$

c) Să se calculeze masa de acid B care poate să cedeze același număr de protoni ca 9 g de compus f.

d) Să se compare caracterul acid al compușilor B și f.

22.3. Se consideră compușii hidroxilici:



a) Să se identifice fenolii A, B, C, știind că aciditatea lor scade în ordinea: A > B > C.

b) Să se identifice compusul cu caracter acid D care se obține prin reducerea cu $NaBH_4$ a compusul B și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice:

$D + Na \rightarrow$

$D + KOH \rightarrow$

c) Să se indice metode de obținere a compușilor A, B, C pornind de la fenol (C_6H_5OH).

d) Să se calculeze masa de fenol tehnic de puritate 94% necesară obținerii a 916 kg de compus A, dacă randamentul reacției este de 80%.

22.4. Se consideră schema de reacții 22.1.

a) Să se identifice substanțele din schemă și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

b) Să se aranjeze compușii organici cu caracter acid X, Y și Z în ordinea crescătoare a acidității.

c) Să se scrie formula plană a unui compus organic fără caracter acid izomer cu Z.

d) Să se calculeze masa de benzen necesară obținerii cantității de acid X care poate să cedeze în reacție cu KOH $3{,}011 \cdot 10^{23}$ protoni, considerând reacțiile totale.

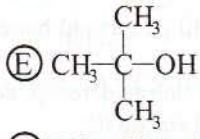
22.5. Se consideră compușii organici cu caracter acid:

Ⓐ $CH_3—CH_2—OH$

Ⓑ $HCOOH$

Ⓒ $Cl_3C—COOH$

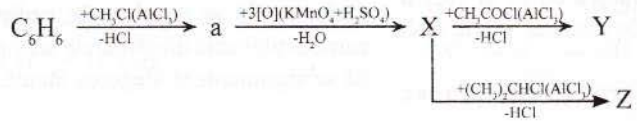
Ⓓ $CH_3—CH_2—COOH$

Ⓔ 

Ⓕ $F_3C—CH_2—OH$

și următoarele valori pentru pk_a: 0,64; 18; 16; 3,77; 12,4; 4,87.

Schema 22.1.



a) Să se asocieze fiecărui compus organic valoarea corespunzătoare a pk_a-ului.

b) Pentru compusul B, să se calculeze valoarea constantei de aciditate (k_a) și pH-ul soluției apoase de B de concentrație 0,01 M.

c) Să se calculeze masa de magneziu care reacționează cu o cantitate de B identică cu aceea care poate reacționa cu 22,4 mg de CaO.

d) Să se identifice substanța cu caracter acid C' care se obține prin hidroliza compusului C și să se calculeze masa de C' care reacționează cu 100 mL de soluție de HCOONa de concentrație 0,2 M, știind că acidul C' are pk_{a1}=1,27 și pk_{a2}=4,27.

22.6. Să se scrie formulele plane ale izomerilor cu formula moleculară $C_9H_{11}O_3N$ care au în moleculă un nucleu benzenic și îndeplinesc condițiile indicate mai jos.

a) Despre izomerul X se cunosc informațiile:

- are trei substituenți pe nucleul benzenic în pozițiile 1, 3, 5;
- are caracter acid și reacționează cu Na și NaOH;
- nu reacționează cu HCl;
- formează prin reducere cu Fe și HCl un amfolit acido - bazic în care grupele funcționale cu caracter acid și cu caracter bazic au tării apropiate;
- atomii de carbon din moleculă sunt: 5 terțiari, 1 cuaternar, 2 secundari și 1 primar.

b) Despre izomerul Y se cunosc informațiile:

- are doi substituenți pe nucleul benzenic în pozițiile 1 și 4;
- are caracter foarte slab acid, reacționează cu Na și nu reacționează cu NaOH;
- atomii de carbon din moleculă sunt: 5 terțiari, 1 cuaternar, 2 secundari și 1 primar;
- formează prin dehidrogenare în prezență de Cu o aldehidă;
- formează prin reducere cu Fe și HCl o nouă grupă funcțională cu caracter foarte slab bazic.

c) Despre izomerul Z se cunosc informațiile:

- are doi substituenți pe nucleul benzenic în pozițiile 1 și 4;
- nu reacționează cu Na, cu NaOH sau cu HCl;
- atomii de carbon din moleculă sunt: 6 terțiari, 2 primari și 1 secundar;
- formează prin reducere cu Fe și HCl un compus cu caracter foarte slab bazic.

d) Despre izomerul U se cunosc informațiile:

- are trei substituenți pe nucleul benzenic în pozițiile 1, 3 și 5;
- are caracter foarte slab bazic;
- atomii de carbon din moleculă sunt: 5 terțiari, 1 cuaternar, 1 primari, 2 nulari;
- prin hidroliză cu soluție de NaOH formează o sare de sodiu;
- nu reacționează cu Na.

22.7. Un compus organic aromatic cu caracter bazic are NE=4 și compoziția procentuală de masă: 78,5% C, 8,41% H, 13,08% N.

a) Să se determine formula moleculară a compusul organic.

b) Să se scrie formulele plane ale izomerilor cu această formulă moleculară.

c) Să se identifice izomerul cu caracterul bazic cel mai accentuat și să se scrie ecuația reacției lui cu HCl.

d) Să se calculeze masa de izomer identificat la punctul c care acceptă $3,6132 \cdot 20^{20}$ protoni.

22.8. Să se calculeze pH-ul următoarelor soluții:

a) soluție de $C_6H_5—SO_3H$ (pk_a = -6,5) de concentrație $2 \cdot 10^{-4}$ moli/L;

b) soluție de HCOOH (k_a=17,7 $\cdot 10^{-5}$ mol/L, pk_a = 3,77) ce conține 230 mg de HCOOH în 100 mL de soluție;

c) soluție de $(CH_3)_2NH$ (k_b=5,2 $\cdot 10^{-4}$ mol/L, pk_b = 3,28) de concentrație 10^{-4} M.

22.9. Să se aranjeze în ordinea creșterii caracterului acid următoarele serii de substanțe. Să se argumenteze alegerea făcută.

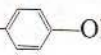
a) $CH_3—CH_2—CH_2—COOH$ (A)

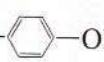
$CH_3—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—CH_2—COOH$ (B)

$CH_3—CH_2—\underset{\underset{OH}{|}}{CH}—COOH$ (C)

$CH_3—CH_2—CH_2—CO—O—CH_2—CH_2—OH$ (D)

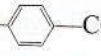
$CH_3—CH_2—OH$ (E).

b) —OH (A), O_2N—  —OH (B),

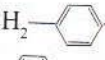
$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}$—  —OH (C),

—O—$CH_2—CH_2—OH$ (D),

$CH_3—CH_2—OH$ (E).

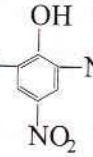
c) CH_3—  —COOH (A),

—COOH (B),

$CH_3—CH_2$—  —OH (C),

O=CH— —$CH_2—OH$ (D),

—$CH_2—CH_2—OH$ (E).

d)  , —OH (B),

CH_3— —OH (C),

$CH_3—\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}—COOH$ (D),

$CH_3—CH_2—COOH$ (E).

e) $C_6H_5—SO_3H$ (A), $CH_3—SO_3H$(B),
$CH_3—O—CO—CH_2—CO—O—CH_3$ (C),
$CH_3—OH$ (D), $CH_3—COOH$ (E).

f) $C_6H_5—N^+H_3$ (A), $CH_3—N^+H_3$ (B),
$C_6H_5—N^+H_2—CH_3$ (C),
$CH_3—N^+H_2—CH_3$ (D),

$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{+}{N}H}—CH_3$(E).

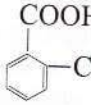
g) $CH_3—COOH$ (A), $HOOC—COOH$ (B),
$^-OOC—COOH$ (C),
$HOOC—CH_2—COOH$ (D),

$HOOC—\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}—COOH$ (E).

h) $CH_3—COOH$ (A),
$CH_2=CH—CH_2—COOH$ (B),
$C_6H_5—CH_2—COOH$ (C),

$\underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}—COOH$ (D), $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}—COOH$ (E).

i) $CH_3—COOH$ (A), $C_6H_5—COOH$ (B),

 —CH_3 (C), $C_6H_5—C\equiv CH$ (D),

$Cl_3C—COOH$ (E).

22.10. Să se aranjeze în ordinea creșterii caracterului bazic următoarele serii de substanțe:

a) NH_3 (A), $CH_3—NH_2$ (B),
$CH_3—NH—CH_3$ (C), $(CH_3)_3N$ (D),
$C_6H_5—NH—CH_3$ (E);

b) $CH_3—CH_2—O^-$ (A),

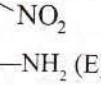
$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—O^-$ (B), $C_6H_5—O^-$ (C),

$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}$— —$O^-$ (D), HO^- (E);

c) NH_3 (A), CH_3— —NH_2 (B),

$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}$— —$NH_2$ (C),

O_2N— —NH_2 (D),
NO_2

O_2N—  —NH_2 (E);

d) $C_6H_5—NH_2$ (A), $C_6H_5—NH—CH_3$ (B),

$(C_6H_5)_3N$ (C), $C_6H_5—NH—C_6H_5$ (D),

$O_2N—C_6H_4—NH_2$ (E);

e) $C_6H_5—O^-$ (A), $CH_3—CH_2—O^-$ (B), $CH_3—COO^-$ (C), HCO_3^-(D), $C_6H_5—SO_3^-$(E).

22.11. Se consideră formula moleculară C_7H_8O.

a) Să se scrie formulele plane ale izomerilor corespunzători acestei formule moleculare ce conțin un nucleu aromatic.

b) Să se arate cum se pot obține acești izomeri din benzen.

c) Să se identifice izomerul care poate reacționa cu Na și care are exponentul de aciditate cel mai mare.

22.12. Se consideră următorii izomeri cu formula moleculară C_8H_9ON.

Ⓐ $C_6H_5—CH_2—C(=O)—NH_2$;

Ⓑ $C_6H_5—NH—C(=O)—CH_3$;

Ⓒ $C_6H_5—C(=O)—NH—CH_3$;

Ⓓ $H_2N—CH_2—C_6H_4—CH=O$;

Ⓔ $C_6H_5—C(=O)—CH_2—NH_2$;

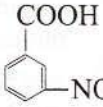
Ⓕ $H_2N—C_6H_4—C(=O)—CH_3$.

a) Să se aranjeze izomerii C, D, F în ordinea creșterii caracterului bazic.

b) Să se identifice izomerii care participă la sintezele teoretic posibile din schema 22.2. și să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice.

Schema 22.2.

1) $C_8H_9ON \xrightarrow[(P_2O_5)]{-H_2O} L \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} C_6H_5—CH_2—COOH$

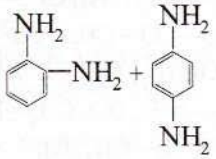
2) $C_8H_9ON \xrightarrow{\text{substituție}} M \xrightarrow{\text{hidroliză}}$  $+ N$

3) $C_8H_9ON \xrightarrow{\text{substituție}} O \xrightarrow[(Na+C_2H_5OH)]{\text{reducere}} CH_3—NH—C_6H_4—CH(OH)—CH_3$

4) $C_8H_9ON \xrightarrow[-NaBr,-CO_2]{+NaOBr} P \xrightarrow{+HCl} C_6H_5—CH_2—N^+H_3Cl^-$

5) $C_8H_9ON \xrightarrow[-N_2,-H_2O]{+HNO_2} R \xrightarrow[(Na+C_2H_5OH)]{\text{reducere}} HO—CH_2—C_6H_4—CH_2—OH$

6) C_8H_9ON (caracter netru) $\xrightarrow[-H_2O]{+2H_2(CuO,Cr_2O_3)} S \xrightarrow[-HI]{+CH_3I} C_6H_5—N(CH_3)—CH_2—CH_3$

7) $C_8H_9ON \xrightarrow{\text{substituție}} T + V \xrightarrow{\text{hidroliză}} U + W \xrightarrow[Fe+HCl]{\text{reducere}}$ 

8) $C_8H_9ON \xrightarrow{\text{adiție}} X \xrightarrow{\text{hidroliză}} C_6H_5—C(OH)(COOH)—CH_2—NH_2$

Algoritmul de stabilire a denumirii compușilor organici care conțin în molecula lor grupe funcționale diferite cuprinde mai multe etape.

• Se identifică cea mai lungă catenă liniară care conține legăturile multiple și de care sunt legate toate sau dacă nu este posibil cele mai multe grupe funcționale. Se stabilește denumirea hidrocarburii care corespunde acestei catene.

• Se identifică grupa funcțională prioritară și sufixul corespunzător ei se adaugă la numele hidrocarburii de bază.

În general, grupele funcționale au prioritate în ordinea: —COOH > —SO_3H > —$CONH_2$ > > —C≡N > —COOR > —CH=O > >C=O > —OH > —NH_2 > >C=C<.

Grupele: —R (radicali hidrocarbonați), —X (halogeno), —NO_2 (nitro) etc. nu au prioritate și sunt indicate în denumire numai prin prefixe.

• Cu excepția grupei funcționale prioritare, toate celelalte grupe funcționale sunt indicate ca substituenți prin prefixe.

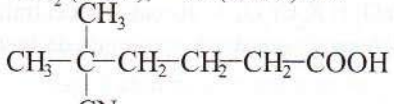
• Se precizează poziția fiecărei grupe funcționale în catena de bază prin indici de poziție care sunt așezați înaintea prefixului sau sufixului grupei funcționale respective.

• Numerotarea catenei de bază se face astfel încât să se obțină indicii de poziție cei mai mici. Dacă în moleculă există grupe funcționale care se găsesc numai la capătul catenei (—CH=O, —COOH, —CN, —$CONH_2$, —COOR, —COCl), numerotarea catenei se începe cu atomul de carbon din aceste grupe.

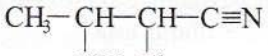
• Dacă grupele alchil ce contituie ramificațiile conțin legături multiple sau grupe funcționale, se numerotează catena lor începând de la atomul de carbon care se leagă de cantena principală.

Prefixele și sufixele corespunzătoare celor mai întâlnite grupe funcționale sunt: —COOH (carboxi-, acid -oic, acid -carboxilic), —$CONH_2$ (carboxamido-, -amidă, -carboxamidă), —C≡N (ciano-, -nitril, - carbonitril), —CH=O (aldo-, formil-, -al, -carbaldehidă), >C=O (oxo-, ceto-, -onă), —OH (hidroxi-, -ol), —NH_2 (amino-, -amină), —O—CH_3 (metoxi-), —O—C_2H_5 (etoxi-), —NO_2 (nitro-), —Cl (cloro-) etc.

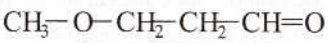
Exemple:



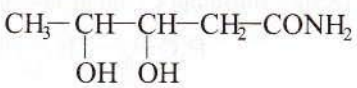
acid 5-ciano-5-metilhexanoic



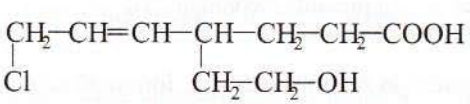
3-amino-2-clorobutanonitril



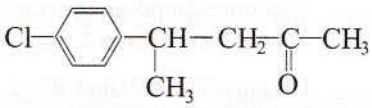
3-metoxipropanal



3,4-dihidroxipentanamidă



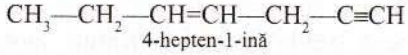
acid 7-cloro-4-(2-hidroxietil)-5-heptenoic



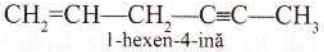
4-(4-clorofenil)-2-pentanonă

• Dacă o moleculă conține legături duble și triple, sufixul corespunzător dublei legături (-enă) și sufixul corespunzător triplei legături (-ină) se trec în denumire în ordinea -enă, -ină. Numerotarea catenei se face astfel încât să se obțină indicii de poziție cei mai mici. Dacă se obțin aceeași indici în ambele sensuri, se alege sensul de numerotare pentru care indicele de poziție al legăturii duble este cel mai mic.

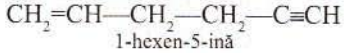
Exemple:



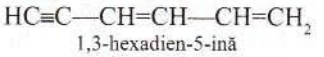
4-hepten-1-ină



1-hexen-4-ină



1-hexen-5-ină



1,3-hexadien-5-ină

Teste tip

I

Fiecare întrebare are trei răspunsuri notate cu literele a, b, c. Pot fi corecte toate cele trei răspunsuri, două, unul sau nici unul.

1. O probă echimolară de două hidrocarburi, cu 80 % carbon se obține prin hidrogenarea unei alte probe cu un conținut maxim de nesaturări. Această probă conține:

a) metan: etenă = 1:2 (în moli); b) metan: propină = 1:2 (în litri);

c) metan: propadienă = 1: 1 (în moli).

2. Sarea de argint a unei alchine conține 67,08 % metal. Este incorectă afirmația referitoare la alchina respectivă:

a) există 4 izomeri aciclici corespunzători formulei moleculare a alchinei;

b) la adiția totală a HCl se formează un derivat halogenat geminal;

c) prin oxidare Baeyer rezultă un acid care conține 74,058% oxigen.

3. Volumul soluției de $K_2Cr_2O_7$ 2N folosit la oxidarea a 0,25 moli polibutadienă cu M=135000, este:

a) 2 500 L; b) 12 000 L; c) 3 m^3.

4. Într-un vas închis se găsesc 0,1 moli dintr-un alcan lichid și o cantitate stoechiometrică de oxigen necesară arderii alcanului. Cunoscând că raportul dintre presiunea din vas înainte de ardere și presiunea din vas după arderea alcanului este 1,55 și că presiunile sunt măsurate la aceeași temperatură de 27°C, formula moleculară a alcanului este:

a) C_6H_{14}; b) C_7H_{16}; c) C_8H_{18}.

5. Raportul volumelor a două soluții de $KMnO_4$ și $K_2Cr_2O_7$ de aceeași concentrație molară, care oxidează aceeași cantitate din izomerul unei alchene, ce consumă maximum de agent oxidant în prezența acidului sulfuric, este:

a) 6:5; b) 5:3; c) 1:2.

6. Despre substanța C, din următoarea succesiune de reacții, sunt adevărate afirmațiile:

$$H_3C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HC\equiv CH \rightarrow A \xrightarrow[t^\circ]{H_2SO_4} B \xrightarrow[Pd/Pb^{2+}]{+H_2} C$$

a) conține duble legături conjugate; b) prezintă stereoizomeri;

c) la oxidare energică formează acid piruvic.

7. Un copolimer obținut din 2 monomeri în raport molar 1:1, formează prin oxidare cu $KMnO_4$ și H_2SO_4 numai acid 4-cloro-6-cetoheptanoic. Cei doi monomeri sunt:

a) butadienă și clorură de vinil; b) cloropren și propenă;

c) izopren și clorură de vinil.

8. Un alcan simetric C_nH_{3n-5} care are raportul $C_{primari}$: $C_{tertiari}$ = 2:1, formează la dehidrogenare un număr de alchene egal cu:

a) 6; b) 2; c) 3.

9. Cât precipitat brun va depune 4,2 g alchenă dacă la oxidarea cu $KMnO_4$ (apă, Na_2CO_3) îi crește masa moleculară cu 48,57%:

a) 3,11 g; b) 3,48 g; c) 6,98 g?

10. Butanul se supune dehidrogenării catalitice pe catalizator Cr_2O_3/Al_2O_3. Dacă 420 m³ butan se transformă total și rezultă un amestec gazos format din 16% (procente volumetrice) butadienă, restul butenă și H_2, randamentul raportat la butadienă este:

a) 38,095%; b) 40%; c) 60%.

Itemii 1-10 OJC clasa a X-A, 2007

11. Prin descompunerea termică a 2,2-dimetilbutanului, toate reacțiile fiind la fel de probabile, urmată de oxidarea cu $K_2Cr_2O_7$ / H_2SO_4 se obțin:

a) două cetone și doi acizi ; b) 5 moli de CO_2 ; c) 2 moli de acetonă.

12. Un n-alcan se supune reformării catalitice la 527°C și presiunea de 10 atm, randamentul reacției fiind de 80%. Se obține un amestec de reacție cu densitatea de 3,627g/L.

a) Alcanul are cifra octanică 100.

b) Alcanul formează prin dehidrogenare catalitică 3 alchene.

c) Alcanul poate forma prin clorurare fotochimică 4 izomeri monoclorurați.

13. La deshidratarea unui mol de izobutanol se folosesc 200g acid sulfuric de concentrație 75%. Cantitatea de oleum cu 5% SO_3 liber, necesară pentru regenerarea acidului rezidual este:

a) 51,67 g; b) 45,76 g; c) 45 g.

14. La dehidrogenarea catalitică a izopentanului, se obține un amestec de alchene în care raportul dintre numărul de atomi de carbon primari : numărul de atomi de carbon secundari : numărul de atomi de carbon terțiari = 8 : 3 : 2,5.

a) Raportul molar al alchenelor în amestec este 6 : 3 : 4.

b) Raportul molar al alchenelor în amestec este 5 : 6 : 2.

c) În reacția alchenelor cu clor la 500°C se formează 5 izomeri monoclorurați.

15. Prin reacția unei alchine cu clorura de diaminocupru (I), masa acesteia crește cu 65,625%.

a) Prin reacția produsului organic obținut cu apa se reface alchina inițială.

b) Există 8 alchine izomere care satisfac condițiile problemei.

c) Prin hidrogenarea alchinelor care satisfac condițiile problemei se obțin 8 alcani izomeri.

16. Se oxidează 2 moli 2,4,6-octatrienă cu soluție de $KMnO_4$ în mediu neutru.

a) La oxidare se consumă 2L soluție $KMnO_4$ 2M.

b) 2,4,6-Octatriena prezintă 8 izomeri geometrici.

c) Prin adiția unui mol de Br_2 la un mol de 2,4,6-octatrienă se formează un compus cu 3 izomeri geometrici.

17. În molecula hidrocarburii cu formula $C_{12}H_{16}$ raportul atomilor de carbon cuaternari: terțiari: primari este 1:1:1. Prin oxidarea hidrocarburii cu $KMnO_4$ / H_2SO_4 se formează:

a) acetonă; b) acid propandioic; c) acid oxo-propandioic.

18. Se prepară acetilenă de puritate 95% din carbid de puritate 96%, cu un randament de 98%. Acetilena preparată a fost utilizată pentru a obține cloropren cu un randament al reacțiilor de dimerizare și de adiție de 95% și respectiv 90%.

a) Se obțin 120,69 kg acetilenă de puritate 95%.

b) Se obțin 175,62 kg cloropren.

c) Se utilizează 46,92 m³ HCl.

19. Prin deshidratarea unui alcool cu catenă normală se obțin două alchene izomere. Jumătate din amestecul obținut adiționează acid clorhidric rezultând 24,05 g produs unic cu 38,37% clor. La oxidarea celeilalte jumătăți din amestec cu $K_2Cr_2O_7$ și H_2SO_4 se formează o masă de acid acetic care dizolvată în 37,8 g apă formează o soluție de concentrație 40%.

a) Raportul molar în care se obțin cele două alchene este 1: 1.

b) Alcoolul conține 21,62% O.

c) Masa de alcool supusă deshidratării este 19,24 g.

20. Se consideră echilibrul: $C_2H_{2(g)} + HCN_{(g)} \rightleftharpoons CH_2{=}CH{-}CN_{(g)}$, $Kp = 0,1904\ atm^{-1}$, la temperatură constantă și o presiune de 2,75 atm. Dacă se supun reacției 2 kmoli C_2H_2 și 1 kmol HCN:

a) se consumă 0,5 kmoli acetilenă;

b) compoziția amestecului de gaze la echilibru este 63,63% C_2H_2 ; 27,27% HCN ; 9,09% C_3H_3N ;

b) prin polimerizarea acrilonitrilului rezultat se obțin 26,5 kg poliacrilonitril.

Itemii 11-20 OJC, clasa a X-A, 2008

21. Un alcool monohidroxilic A cu 60% C se esterifică cu un randament de 75% cu acid acetic Dacă în reacție se introduc 1 mol alcool și x moli acid, iar constanta de echilibru este $K_c=4$, atunci:

a) x = 1,3125; A = 1-propanol; b) x = 1,75, A = 2-propanol;

c) x = 1, A=alcool alilic.

22. Sunt adevărate afirmațiile:

a) există cel puțin o decatrienă liniară care are șase diastereoizomeri geometrici;

b) există două pentadiene liniare care au izomeri sterici;

c) prin adiția HCl la acidul propenoic se obține majoritar un compus care are carbon asimetric.

23. Despre compușii monoclorurați nesaturați ce conțin 33,97 % clor, sunt adevărate afirmațiile:

a) formula moleculară corespunzătoare este C_5H_9Cl;

b) 10 compuși prezintă izomerie Z-E;

c) numărul de perechi de enantiomeri corespunzător este 5.

24. Un diol A cu șase atomi de carbon se oxidează dând compusul B: $C_6H_{10}O_4$. Acesta formează o sare de calciu care prin încălzire duce la compusul C: C_5H_8O. Prin reducerea Clemmensen a compusului C rezultă ciclopentan. Compusul C formează o oximă cu hidroxilamina, dar nu reacționează cu reactivul Tollens. Despre compusul A este adevărată afirmația:

a) este omologul superior 1,5-pentandiolului;

b) nu prezintă stereoizomeri;

c) poate fi obținut prin deshidratări și hidratări succesive ale oricărui izomer de poziție al său.

25. Raportul între conținutul în carbon (procente de masă) al unei hidroxialdehide A ce prezintă activitate optică și al compusului triclorurat aciclic saturat B din care a provenit A este 1,72. Sunt adevărate afirmațiile:

a) există 12 hidroxialdehide (fără stereoizomeri);

b) una dintre hidroxialdehide nu se poate deshidrata;

c) prin adiția HCN la hidroxialdehidele izomere, numărul compușilor se dublează.

26. Raportul dintre conținutul în carbon (procente de masă) al unui alcool monohidroxilic

saturat și al alchenei majoritare din care se obține prin deshidratarea alcoolului este de 0,7567. Cei doi compuși sunt:

a) 1-butanolul și 1-butena; b) propanolul și propena; c) 1-butanolul și 2-butena.

27. Prin hidroliza bazică a derivaților diclorurați geminali proveniți din p-etil-izobutilbenzen, se pot obține teoretic un număr de:

a) trei aldehide; b) două cetone; c) patru compuși carbonilici.

28. Se pot acila următorii compuși:

a) N,N-benzilmetilanilina; b) p-hidroxibenzaldehida; c) etildimetilamina.

29. La oxidarea cu $K_2Cr_2O_7(H_2SO_4)$ a 1 mol de alchenă rezultă 1 mol de terț-butil-metil-cetonă. Prin condensarea crotonică a compușilor rezultați la hidroliza ozonidei alchenei se obține:

a) 4,4-dimetil-2-pentenal; b) 4,4-dimetil-1-penten-3-onă; c) terț-butil-vinil-cetonă.

30. În legătură cu p-(N-benzoil)-aminobenzoatul de fenil sunt corecte afirmațiile:

a) are un caracter bazic mai slab decât anilina;

b) produșii hidrolizei unui mol din compusul de mai sus vor fi neutralizați de trei moli de NaOH ;

c) nu se obține cu randamente bune prin reacția dintre acidul p-N-benzoilaminobenzoic și fenol.

Itemii 21-30 OJC, clasa a XI-A, 2007

31. Prezintă nesaturare echivalentă egală cu 2:

a) compusul rezultat prin dehidrogenare, în prezență de Cu, a 2,3-butandiolului;

b) compusul rezultat prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7(H_2SO_4)$ a 1,4-ciclohexadienei;

c) produsul rezultat la oxidarea propinei cu reactiv Baeyer.

32. Care dintre substanțele de mai jos prezintă izomerie geometrică:

a) 1,2-difeniletena; b) 1-metil-1-etil-2-iodo-ciclopentanul;

c) 1,1-dibrom-4,4-dicloro-1,3-butadiena?

33. Dau colorații albastre prin tratare cu reactivii potriviți:

a) o– crezolul și glicerina; b) glicerina și hidrochinona; c) o – crezolul și hidrochinona.

34. Un mol de amestec echimolecular al izomerilor C_7H_7Cl se caracterizează prin proprietățile de mai jos:

a) prin hidroliză formează 0,25 moli HCl;

b) prin alchilare cu benzen se formează 42 g hidrocarbură;

c) amestecul reacționează cu 12 g magneziu (eter);

35. Metilen-ciclopentanul și ciclohexena, ambele:

a) au aceeași formulă moleculară; b) conțin atomi de carbon hibridizați sp^3 și sp^2;

c) prezintă izomeri geometrici.

36. În schema: $C_3H_8 \xrightarrow[-H_2]{700^\circ C} A \xrightarrow{+HBr} B$

a) A are d=1,45 în raport cu aerul;

b) masa molară a unui amestec echimolecular de C_3H_8 și A este 42 g/mol;

c) dacă s-au utilizat 11,2 m^3 C_3H_8, iar randamentul fiecărei etape este de 60% se obțin 22,14 Kg B.

37. Substanță organică A tratată cu amestec sulfonitric trece în compusul B ce prin reducere formează un compus C, care are masa moleculară 93 și conține 77,42%C, 7,52%H și restul azot.

Câți moli de substanță C se obțin din 220 g substanță A, conținând 4% impurități inerte, dacă transformarea compusului A în compusul B are loc cu un randament de 80%, respectiv transformarea compusului B în compusul C are loc tot cu un randament de 80%:

a) 1,73 moli C; b) 1,20 moli C; c) 2,50 moli C?

38. Trei grame dintr-un produs hidroxilic cu formula moleculară $C_6H_{14}O_x$ se acetilează la oxigen complet cu clorura de acetil. Dacă HCl rezultat neutralizează 197,8 ml soluție de NaOH 0,5 M, compusul este:

a) hexantriol; b) hexantetrol; c) hexitol.

39. Se dă secvența de reacții: $2C_2H_4 \xrightarrow{+2HOCl} 2C_2H_5ClO \xrightarrow{-H_2O} C_4H_8OCl_2 \xrightarrow{-2HCl} X$

Referitor la compusul X este corectă afirmația:

a) prezintă asimetrie moleculară;

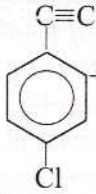
b) are nesaturarea echivalentă egală cu unu;

c) un mol poate reacționa cu 2 moli de brom;

40. Afirmația corectă este:

a) numărul de amine izomere (inclusiv izomerii de configurație) cu formula moleculară $C_5H_{13}N$ care formează în reacția cu acidul azotos alcooli primari este: 5;

b) dacă la 94 grame fenol se adaugă 200 g soluție de NaOH de concentrație 40%, volumul de soluție de HCl de concentrație 0,5M care trebuie adăugată pentru ca soluția finală să fie neutră este de 2 L;

c) raportul dintre numărul de electroni π și numărul de electroni p (neparticipanți) din compusul cu formula  este 6:7.

Itemii 31-40 OJC, clasa a XI-A, 2008

II Teste tip

Fiecare item are cinci răspunsuri notate cu a, b, c, d, e, din care unul singur este corect.

1. 0,3 Moli amestec de hidrocarburi gazoase aciclice C_2H_x și C_3H_x, trecut printr-un vas cu brom, cresc masa vasului cu 10,8 g. La arderea cu oxigen a aceluiași amestec nu se constată o creștere a volumului gazos. Compoziția procentuală molara a amestecului inițial era:

a) 10% C_2H_x; b) 25% C_2H_x; c) 33,33% C_2H_x; d) 40% C_2H_x; e) 50% C_2H_x.

2. Numărul compușilor cu formula moleculara C_5H_6, care pot forma precipitat roșu-violet cu săruri complexe de cupru este:

a) 2; b) 3; c) 4; d) 5; e) 6.

3. Numărul de poziții alilice diferite pentru 2,3-dimetil-2-pentena este:

a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) nici una.

4. În reacția clorobenzenului cu clorura de benzil, catalizată de $AlCl_3$ se formează:

a) difenilmetan; b) o și p- clorometildifenilmetan; c) o și p-clorobenzofenona;

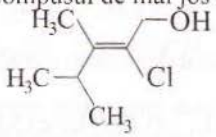
d) o și p-clorodifenilmetan; e) reacția nu are loc.

5. Care dintre următoarele reacții Friedel-Crafts nu poate avea loc:
a) clorura de benzil+clorura de butanoil; b) benzen+clorura de butanoil;
c) benzen+clorura de benzoil; d) clorobenzen+clorura de vinil;
e) toluen+clorura de alil?

6. Numărul de izomeri posibili (fără stereoizomeri) ai compusului dihalogenat care conține 83,8% (Br+I) este egal cu:
a) 8; b) 10; c) 12; d) 14; e) 17.

7. Cu câte procente se reduce volumul unui amestec echimolecular de etan, etena și hidrogen dacă este trecut peste un catalizator de nichel, la temperaturi și presiuni normale:
a) 20%; b) 25,71%; c) 33,33%; d) 16,66%;
e) volumul amestecului nu se modifică?

8. Denumirea rațională pentru compusul de mai jos este:



a) E-2-cloro-1-hidroxi-3,4-dimetil-2-pentena; b) Z-3,4-dimetil-2-cloro-2-pentenol;
c) Z-2-cloro-3,4-dimetil-2-pentenol; d) E-2-cloro-3,4-dimetil-2-pentenol;
e) alt răspuns.

9. Care din perechile de cicloalcani formează produși de substituție cu bromul:
a) ciclopropan și metilciclopropan; b) metilciclopropan și ciclopentan;
c) ciclopentan și ciclohexan; d) metilciclopropan si ciclohexan;
e) toate variantele?

10. Ordinea descrescătoare a punctelor de topire este redată corect în seria:
a) benzen, toluen, o-xilen, p-xilen; b) p-xilen, o-xilen, toluen, benzen;
c) o-xilen, p-xilen, toluen, benzen; d) p-xilen, o-xilen, benzen, toluen;
e) p-xilen, benzen, o-xilen, toluen?

Itemii 1-10 ONC, clasa a X-a, 2006

11. Care dintre următorii compuși aromatici are reactivitatea cea mai mică în reacția de clorurare în prezenta $FeCl_3$:
a) benzen; b) toluen; c) clorobenzen; d) acetat de fenil e) hidroxibenzen (fenol)?

12. La analiza elementală a unui compus organic se obține: 40% C și 6,66% H. Formula moleculară a compusului este:
a) $C_5H_{10}Br$; b) $C_5H_{10}SO_3$; c) $C_5H_{10}S_2O$; d) $C_5H_{10}O_5$; e) C_5H_{10}.

13. Numărul de izomeri cu caracter aromatic corespunzători formulei moleculare $C_7H_6Cl_2$ este:
a) 6; b) 7; c) 8; d) 10; e) 4.

14. Care dintre moleculele următorilor compuși este polară:
a) cis 1,2-dicloroetena; b) para diclorobenzen; c) 1,3,5-triclorobenzen;
d) tetraclorura de carbon; e) trans-1,2-dicloroetena?

15. În care dintre următoarele reacții chimice nu se modifică numărul de oxidare al atomilor de carbon:
a) clorurarea termică a metanului; b) amonoxidarea metanului;
c) conversia metanului cu vapori de apă; d) dehidrogenarea etanului;
d) reacția propinei cu reactiv Tollens?

16. Se dau următorii anioni: I) formiat; II) acetat; III) carbonat acid; IV) hidroxid. Care dintre următoarele șiruri corespund sensului crescător al tăriei bazice:
a) IV<II<III<I; b) I<II<III<IV; c) III<II<IV<I; d) I<III<II<IV; e) III<II<I<IV?

17. Care dintre următoarele afirmații este incorectă:
a) 2,4-hexadiena prezintă 4 izomeri geometrici;
b) 1,2-dimetilciclopropanul are 2 izomeri geometrici;
c) trans 2-butena are punctul de topire mai mare decât cis-2-butena;
d) cis 2-butena are punctul de fierbere mai mare decât trans 2-butena;
e) benzenul are punctul de topire mai mare decât toluenul?

18. La descompunerea termică a etanului în anumite condiții, au loc reacții de dehidrogenare și cracare și se obține un amestec gazos care conține în procente de volum 35,48% etenă, 32,26% hidrogen, restul metan și etan. Care este procentul de etan transformat în etenă:
a) 55%; b) 60%; c) 92%; d) 83,4% e) 95%?

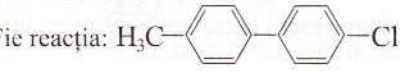
19. Volumul soluției de permanganat de potasiu 0,5 M care oxidează în mediu acid doi moli de 1,3-ciclohexadiena este de:
a) 14,4 L; b) 7,2 L; c) 21,6 L; d) 10,8 L; e) 5,0 L.

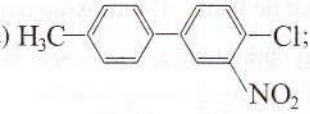
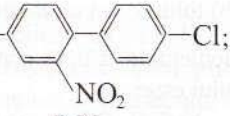
20. O masă de 1000 Kg must ce conține 20% glucoză, este supusă fermentației alcoolice (η = 100%). Ce masă de soluție (ρ = 0,9 g/ml) rezultă și ce tărie alcoolică are dacă ρ_{alcool} = 0,78g/ml:
a) 102,21 Kg si 10,41°; b) 902,41 Kg si 11,33°; c) 804,32 Kg si 11,22°;
d) 902,22 Kg si 13,07°; e) 930,00 Kg si 14,20°?

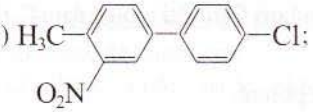
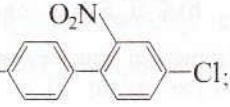
Itemii 11-20 ONC, clasa a X-a, 2007

21. Un amestec de alchenă și alchină cu același număr de atomi de carbon în moleculă are densitatea relativă față de aer mai mică decât unitatea. Numărul de atomi de carbon din molecula alchinei este:
a) 2; b) 3; c) 4; d) 5; e) 6.

22. Numărul izomerilor monociclici corespunzători formulei moleculare C_4H_6 este:
a) 5; b) 4; c) 3; d) 2; e) 1.

23. Fie reacția:  A. Produsul majoritar A este:

a)  ; b)  ;

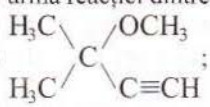
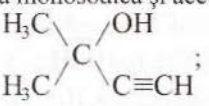
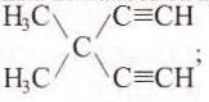
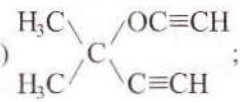
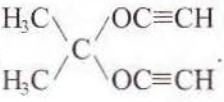
c)  ; d)  ;

e) niciun răspuns corect.

24. Două alchene cu formula moleculară C_5H_{10} folosesc la oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ aceeași cantitate de agent oxidant. Cele 2 alchene sunt:
a) 1-pentenă și 2-pentenă; b) 2-pentenă și 2-metil-2-butenă;
c) 2-metil-1-butenă și 2-metil-2-butenă; d) 2-pentenă și 4-metil-2-pentenă;
e) 2-pentenă și 2-metil-1-butenă.

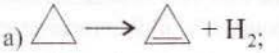
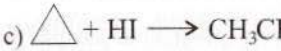
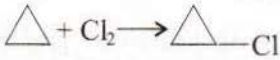
25. Prin tratarea benzenului cu clorură de izobutil, în prezența $AlCl_3$ anhidre, rezultă:
a) sec-butilbenzen; b) izobutilbenzen; c) terț-butilbenzen;
d) n-butilbenzen; e) amestec de izomeri a, b, c, d.

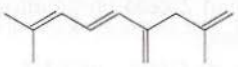
26. In care din următoarele reacții se formează un singur izomer:
a) mononitrarea toluenului; b) monoalchilarea naftalinei;
c) mononitrarea fenolului; d) mononitarea naftalinei;
e) monosulfonarea naftalinei?

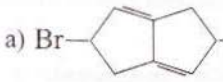
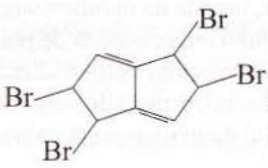
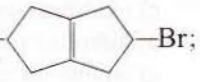
27. În urma reacției dintre acetilura monosodică și acetonă urmată de tratarea cu apă rezultă:
a)  ; b)  ; c)  ;
d)  ; e)  .

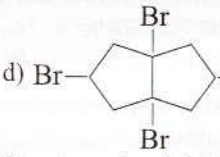
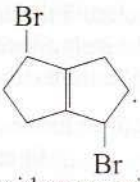
28. În condiții normale de temperatură și presiune sunt solide:
a) metanolul și benzenul; b) etanolul si toluenul; c) naftalina și toluenul;
d) etanolul și antracenul; e) benzenul și antracenul.

29. Nu este corectă afirmația:
a) punctul de topire al 2,2-dimetilpropanului este mai ridicat decât al 2-metilbutanului;
b) punctul de fierbere al 2,2-dimetilpropanului este mai scăzut decât al n-pentanului;
c) punctul de fierbere al 2,2-dimetilpropanului este mai ridicat decât al n-pentanului;
d) punctul de fierbere al 2-metilpentanului este mai scăzut decât al 3-metilpentanului;
e) punctul de fierbere al n-hexanului este mai ridicat decât al n-pentanului.

30. Care dintre reacțiile ciclopropanului redate mai jos este corectă?
a)  ; b) ;
c)  ; d)  ;
e) *Itemii 21-30 ONC, clasa a X-a, 2008*

31. Se consideră hidrocarbura: 
Câte unghiuri C—C—C egale cu 109°28' există în moleculă:
a) 2; b) 1; c) 7; d) 3; e) 16?

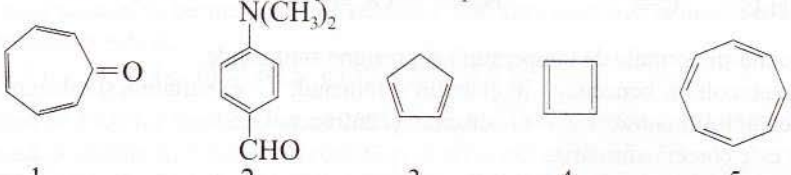
32. În reacția compusului: cu Br_2/CCl_4 se obține:
a)  ; b)  ; c)  ;

d)  ; e)  .

33. Structura alcoolului care formează la oxidare energică un amestec de 3 acizi monocarboxilici omologi este:

a) $H_3C—(CH_2)_n—CH(OH)—(CH_2)_{n+2}—CH_3$;
b) $H_3C—(CH_2)_{n-1}—CH(OH)—(CH_2)_{n+2}—CH_3$;
c) $H_3C—(CH_2)_n—CH(OH)—(CH_2)_{n+1}—CH_3$;
d) $H_3C—(CH_2)_n—CH(OH)—(CH_2)_n—CH_3$;
e) $H_3C—(CH_2)_{n+1}—CH(OH)—(CH_2)_{n+1}—CH_3$.

34. Dintre substanțele 1 – 5 de mai jos, indică-le pe cele aromatice.



1. 2. 3. 4. 5.

a) 1, 2, 3; b) 1, 2, 3, 4,5; c) 2; d) 2, 4, 5; e) niciunul.

35. Prin alchilarea benzenului cu 1-cloro-2,2-dimetilpropan (clorura de neopentil) se formează:
a) 1-fenil-2,2-dimetilpropan; b) 1-fenilpentan; c) 2-fenil-2-metilbutan;
d) 1-etil-2-propilbenzen; e) 2, 4, 6-trimetil-etilbenzen.

36. Care dintre derivații halogenați de mai jos hidrolizează mai ușor în mediu bazic:
a) 1-bromo-propenă; b) 3- bromo-propenă; c) 2-bromo-propenă;
d) 1-iodo-propenă; e) 2-iodo-propenă?

37. La sulfonarea 2- naftolului cu SO_3 gruparea sulfonică este orientată în poziția (pozițiile):
a) 1; b) 4; c) 5; d) 8; e) amestec al izomerilor de mai sus.

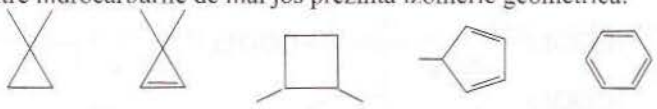
38. Hidrocarbură A formează prin oxidare energica cu $KMnO_4/H_2SO_4$ un amestec format din 2 moli propanonă și 2 moli de acid 2-ceto-propandioic. Raportul numeric al atomilor de $C_{primar}:C_{tertiar}:C_{cuaternar}$ din hidrocarbură este:
a) 4:3:1; b) 2:3:4; c) 1:1:2; d) 1:1:1; e) 2:1:1.

39. Se dă substanța cu formula moleculară C_5H_8. Prezintă izomerie geometrică un număr de compuși cu structură ciclică egal cu:
a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) niciunul.

40. Alcoolul polivinilic reprezintă baza unor substanțe adezive. El se poate obține prin:
a) adiția apei la acetilenă, urmată de polimerizare;
b) dehidrogenarea alcoolului etilic, urmată de polimerizare;
c) oxidarea controlată a cauciucului polibutadienic;
d) hidroliza acetatului de vinil, urmată de polimerizare;
e) polimerizarea acetatului de vinil, urmată de transesterificare cu metanol.

Itemii 31-40 ONC, clasa a XI-a, 2006

41. Care dintre hidrocarburile de mai jos prezintă izomerie geometrică:



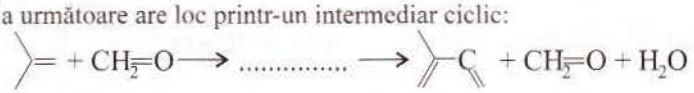
1. 2. 3. 4. 5.

a) 1, 2; b) 1, 3, 4; c) 4, 5; d) 1; e) 3?

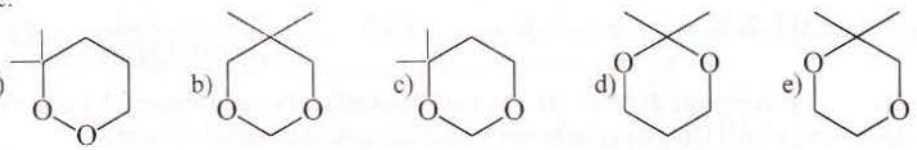
42. Culoarea roșie a tomatelor este dată de o hidrocarbură nesaturată numită licopen, cu scheletul provenit din 8 unități de izopren. Să se determine câte legături duble conține o moleculă de licopen dacă 1 g din aceasta substanță adiționează 3,895 g de brom.

a) 10; b) 15; c) 13; d) 8; e) 16.

43. Reacția următoare are loc printr-un intermediar ciclic:



Acesta este:



a) b) c) d) e)

44. Nu prezintă mezoforme:

a) 2,3-butandiol; b) 1,2,3,4-tetrabromobutan;
c) 1,3,5-trihidroxi,3-cloropentan; d) 2,3,4,5-tetraclorohexan;
e) hexitol (hexahidroxi-hexan).

45. 2,6-Dinitroanilina se poate obține cu randament ridicat pornind de la clorobenzen prin succesiunea de reacții:

a) nitrare dublă, tratare cu NH_3; b) reacție cu NH_3, urmată de dublă nitrare;
c) triplă nitrare, reducere parțială;
d) sulfonare, dublă nitrare, tratare cu NH_3, desulfonare;
e) reacție cu KCN, dublă nitrare, reducere blândă a grupării nitril.

46. 832 g trigliceridă A este supusă saponificării folosind NaOH 30% în exces de 100% față de necesar și 500 g soluție NaCl 10 % pentru separarea mai bună a săpunului. Săpunul obținut conține 59,2% palmitat de sodiu, 32,3 % oleat de sodiu și 8,5 % apă. Masa de săpun hidratat obținut este:

a) 860 g; b) 940 g; c) 1000 g; d) 880 g; e) 990 g.

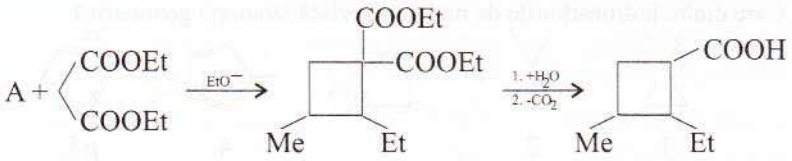
47. 2,24 g peptidă conținând alanină, cisteină și lisină degajă în reacție cu azotit de sodiu și acid clorhidric 336 ml azot (c.n.). Dacă peptida conține un singur atom de S în moleculă corespunzător unui procent de sulf de 7,1428%, numărul de resturi de aminoacizi din molecula sa este:

a) 3; b) 4; c) 5; d) 6; e) 8.

48. Numărul maxim de grupe sulfonice care se pot introduce într-o moleculă de naftalină prin sulfonare directă este:

a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

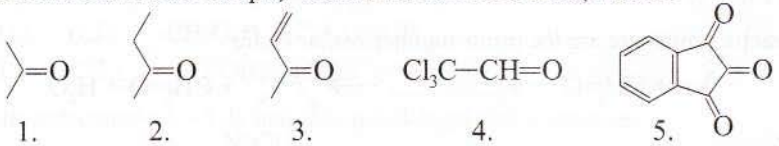
49. A este partenerul esterului malonic din reacția de mai jos:



A corespunde subtanței:

a) 2,4-dicloro-2-metil-pentan; b) 2,4-dicloro-hexan;
c) 1,3-dicloro-2-metil-pentan; d) 1,4-dicloro-2-metil-pentan;
e) 1,4-dicloro-2-etil-butan.

50. Care dintre următorii compuși carbonilici formează hidrați stabili:



1. 2. 3. 4. 5.

a) 1, 2, 3; b) 2, 4, 5; c) 4, 5; d) nici unul; e) toți?

Itemii 41-50 ONC, clasa a XI-a, 2007

51. Fie compușii: I) fenol; II) apa; III) alcool etilic; IV) acid etanoic; V) acid carbonic; VI) 2,4,6-trinitrofenol Ordinea crescătoare a aciditătii este redată corect în seria:

a) II < III < I < IV < V<VI; b) III < II < I < V < IV<VI; c) III < II < V < I < VI<IV;
d) II < III < V < I < IV<VI; e) II < III < V < I < VI<IV.

52. Câți diclorobifenili se pot scrie:

a) 3; b) 6; c) 9; d) 12; e) 11?

53. Se dau compușii: (1) acidul trihidroxiglutaric; (2) hexahidroxihexan; (3) 1,3,5-tricloro-2,4-dibromopentan; (4) 2,5 – dicloro - 3- cis-hexenă; (5) 2,3 – dihidroxibutanal. Prezintă două structuri mezoforme:

a) 1,2,4; b) 1,2,3; c) 1,2,3,4; d) 3,4,5; e) toate?

54. Se dau compusii: I) $C_4H_6O_5$; II) $C_6H_6O_8$; III) $C_6H_{10}O_6$; IV) $C_4H_4O_4$. Prin reacția acidului oxalic cu etandiolul în raport molar 1: 1, 1: 2 si 2:1 se pot obține următorii compuși:

a) I, II, III; b) II, III; c) I, II. d) I, II, III, IV; e) IV.

55. 6,22 g amestec de benzoat de fenil şi benzoat de benzil consumă la hidroliză în mediu bazic 0,04 moli NaOH. Raportul molar benzoat de fenil: benzoat de benzil este:

a) 2:1; b) 3:1; c) 1:2; d) 1:3; e) 2:3.

56. Substanța aciclică optic activă cu formula moleculară $C_3H_6O_2$ poate reacționa cu: (1) acid acetic, (2) acid clorhidric, (3) acetaldehida, (4) hidrogen în prezența Ni fin divizat, (5) alcool etilic:

a) 1, 2, 3; b) 2, 3, 4; c) 1, 3, 4, 5; d) 2, 3, 5; e) toate.

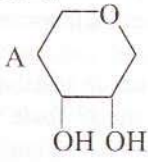
57. Este adevărată afirmația:

a) hidrochinona este un compus nepolar;
b) trimetilamina este mai putin bazică decît dimetilamina;
c) anilina nu se dizolva in solutie diluata de HCl;
d) acidul salicilic nu formează legături de hidrogen intramoleculare;
e) acetona se separă dintr-un amestec organic cu bicarbonat de sodiu.

58. Se dă schema de reacție:

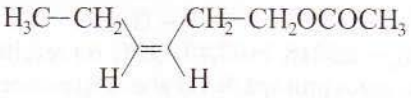
$$HOH_2C{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \xrightarrow[Pd/Pb^{2+}]{H_2} X \xrightarrow[t^\circ C]{H_2SO_4} Y \xrightarrow{H_3CCOOOH} Z$$

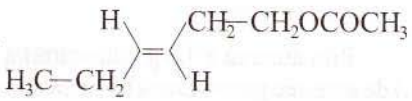
Se dau structurile A-E.

A 

B

C

D 

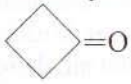
E 

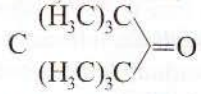
Care dintre aceste structuri corespunde compusului Z:

a) A; b) B; c) C; d) D; e) E?

59. Reacția de hidratare a compușilor carbonilici este reversibilă. Ordinea crescătoare a valorii constantelor de echilibru a reacției de hidratare pentru cetonele A, B si C este:

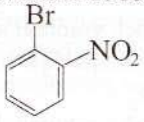
A

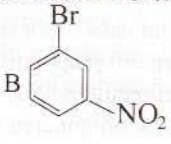
B 

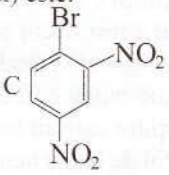
C 

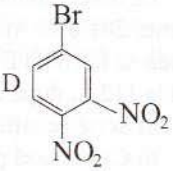
a) A, C, B; b) B, A, C; c) A, B, C; d) C, A, B; e) C, B, A.

60. Perechea formata din compusul cel mai putin reactiv, respectiv cel mai reactiv, pentru reactia cu etoxidul de sodiu (substitutie a bromului) este:

A 

B 

C 

D 

a) A, B; b) B, C; c) A, D; d) C, D; e) B, D.

Itemii 51-60 ONC, clasa a XI-a, 2008

Probleme

1. O hidrocarbură A dă la oxidare cu $KMnO_4/H^+$ un produs unic B. La ozonoliza lui A rezultă același compus B. B suferă următoarele transformări:

$$B \xrightarrow{+H_2/Ni} C \xrightarrow{+Na} D \xrightarrow{CH_3Cl} E\ (18{,}18\%\ O)$$

Se cere:

a) Formulele compușilor A - E.

b) Ce stereoizomeri rezultă la adiția bromului (stereospecifică trans) la hidrocarbura A?

clasa a XI-a, OJC, 2008

2. Într-o instalație petrochimică se realizează cracarea n-butanului la 600°C, produșii de cracare fiind valorificați în producerea de etilenglicol și 2-butanol. Pentru determinarea compoziției gazelor de cracare (care conțin și n-butan nereacționat) s-a luat o probă cu volumul de 403,2 mL care a fost trecută peste un catalizator de Ni, volumul reducându-se la 369,6 mL (se hidrogenează

total butenele) apoi printr-o soluție de brom când volumul a scăzut la 224 mL, după care a fost supusă combustiei rezultând 1,012 grame CO_2.

a) Formulați ecuațiile reacțiilor care au loc la cracarea termică a n-butanului.

b) Calculați compoziția amestecului de gaze de cracare (procente de volum).

c) Formulați scheme de reacții (cu precizarea condițiilor) pentru fabricarea etilenglicolului și 2-butanolului.

d) Ce producție orară de etilenglicol se poate realiza dacă în instalație se prelucrează 10.000 m^3 n-butan pe oră, randamentul global fiind 70% față de etenă? Toate volumele de gaze sunt raportate la condiții normale.

clasa a XI-a, OJC, 2008

3. Prin arderea a 9,6 g hidrocarbură A, cu d_{aer} = 3,3218, în 27,4 L O2 (c.n.) rezultă 20,68 L (c.n.) de amestec gazos. După trecerea amestecului gazos prin apă de var acesta își reduce volumul cu 75,822%. În reacția a 4,8 g hidrocarbură se consumă 160 g de soluție Br_2 în CCl_4 de concentrație 10% iar prin oxidarea hidrocarburii A cu o soluție acidă de $KMnO_4$ se obține acid piruvic (acid cetopropanoic).

a) Determină structura hidrocarburii A știind că prezintă un număr maxim de izomeri geometrici.

b) Prin oxidarea hidrocarburii B, izomer de catenă cu A, se obține o dicetonă. Cunoscând că 4,8 g de hidrocarbură B reacționează cu 800 mL de soluție acidă de $KMnO_4$ 0,2M, determină structura hidrocarburii B.

clasa a X-a, OJC, 2008

4. La descompunerea termică a n-butanului la 400 - 600°C se formează un amestec de gaze cu volumul 201,6 L. Amestecul a fost trecut peste un catalizator de nichel, volumul amestecului reducându-se la 184,8 L (se hidrogenează total butenele) și apoi printr-o soluție de brom, volumul scăzând la 112 L, după care a fost supus combustiei rezultând 506 g CO_2.

a) Scrie ecuațiile reacțiilor care au loc la descompunerea termică a n-butanului.

b) Calculează procentul de butan netransformat.

clasa a X-a, OJC, 2008

5. Se dă schema următoare:

$$\begin{array}{ccc} A & \overset{(1)}{\rightleftharpoons} & B \\ {\scriptstyle (2)}\downarrow & & \downarrow{\scriptstyle (2)} \\ C & & D + E + F + G \end{array}$$

Hidrocarbura A are formula moleculară C_6H_{12}, conține numai atomi de carbon secundari și nu decolorează apa de brom. Compusul B este izomerul hidrocarburii A, iar compușii D, E, F și G sunt deasemenea izomeri. Reacțiile (2) sunt reacții de dehidrogenare.

a) Precizează catalizatorii reacțiilor (1) și (2).

b) Determină structura compușilor A, B, C, D, E, F, G cuprinși în schemă.

c) Scrie structura compușilor formați prin reacțiile compușilor D, E, F, G cu următorii reactanți:
- soluție slab bazică de $KMnO_4$;
- ozon și apă.

clasa a X-a, OJC, 2008

6. Un mol de hidrocarbură acidă aciclică X se hidrogenează în prezență de nichel fin divizat, consumându-se 4,1 L hidrogen, măsurați la 20 atm și 227°C. Se obține hidrocarbura Y care are masa moleculară cu 4,878% mai mare decât ce a hidrocarburii X. Prin adiția hidrogenului la

hidrocarbura X, în sistem reducător (Na(Hg) + R—OH), se obține hidrocarbura Z care, prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H^+$, conduce la compusul U. Prin polimerizarea hidrocarburii X rezultă un compus macromoleclar V care, prin oxidare cu $K_2Cr_2O_7/H^+$, conduce la compusul T. Știind că T rezultă și la oxidarea energică a 1,2-dimetil-ciclobutenei, se cer:

a) ecuațiile reacțiilor chimice care intervin în problemă;

b) volumul soluției de $KMnO_4$ 0,5M care, în mediu de H_2SO_4, oxidează 16,4 g compus V.

clasa a X-a, ONC, 2008

7. Se dă schema de reacții:

$A + B \rightarrow C + HCl$

$A + D \rightarrow E$

$E + Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} F$ (produs majoritar) $+ HCl$

$F + A \rightarrow G$

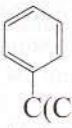
$G \rightarrow K + H_2$

$K + 4[O] \rightarrow C + CO_2 + H_2O$

a) Determină prin calcul formula moleculară a substanței C care este o cetonă ce conține 8,79% oxigen, iar substanța A este o arenă mononucleară;

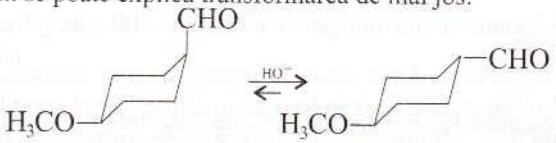
b) Scrie formulele structurale pentru fiecare din substanțele A...K și scrie denumirea lor.

clasa a X-a, ONC, 2008

8. a) Preparați:  pornind de la fenol și izobutenă.

a) Preparați cis și respectiv trans 1,2 ciclohexandiol prin oxidări ale ciclohexenei.

c) Enolii i-ați întâlnit în reacția de adiție a apei la alchine (reacția Kucerov). Folosind această informație cum se poate explica transformarea de mai jos:



clasa a X-a, ONC, 2008

9. Trei probe identice dintr-un amestec echimolecular de 3 alchine sunt supuse următoarelor transformări:

a) la hidrogenare pe nichel când se formează 696 g amestec de alcani;

b) la bromurare cu Br_2 în CCl_4 când se formează 4488 g amestec de derivați tetrabromurați;

c) la tratarea cu sodiu metalic, la peste 200°C când se formează 4 g hidrogen.

Identificați cele 3 alchine.

clasa a X-a, ONC, 2008

10. Scrieți ecuațiile reacțiilor pentru transformările următoare:

a) 2-bromo-3,4-dimetilheptan → 3-metil-2-hexena;

b) metan → butandiona. *clasa a X-a, ONC, 2008*

11. Completați ecuațiile reacțiilor următoare precizând numai produsul majoritar:

a) p-metil-p'-nitrodifenil + $CH_3COCl \xrightarrow{AlCl_3}$ A;

b) benzoat de fenil + amestec nitrant → B;

c) benzen + clorură de propil $\xrightarrow{AlCl_3}$ C (produs majoritar).

clasa a X-a, ONC, 2007

12. O masă de 12,6 g de alchenă A a cărei densitate față de aer este 2,91 consumă la oxigenare 1L soluție 0,12 M $KMnO_4$ în mediu acid. Alchena A participă la următoarele reacții:

$$A \xrightarrow{KMnO_4/NaOH} B \xrightarrow{-H_2O} C \xrightarrow{+H_2} D \xrightarrow{+HCl;\ -H_2O} E \xrightarrow{NaOH/alcool;-HCl} F \rightarrow$$

$$\xrightarrow{+Cl_2/CCl_4} G \xrightarrow{NaOH/alcool;-2HCl} H \xrightarrow{trimerizare} C_{18}H_{30}$$

a) Să se identifice formula moleculară și structurală pentru alchena A.

b) Să se identifice substanțele notate cu litere (formule structurale și denumiri).

clasa a X-a, ONC, 2007

13. Un amestec A compus din două alchine formează prin adiția apei un amestec B în care raportul molar al celor doi componenți X și Y este de 3:1 ($M_X<M_Y$). Aceeași cantitate de amestec B poate rezulta și prin oxidarea energică a unui amestec C, echimolar, format din două alchene. Identificați compușii X și Y existenți în amestecul B, cunoscând că raportul maselor amestecurilor C și A este 1,046:1.

clasa a X-a, ONC, 2009

14. O cantitate de 832 g de gliceridă A (1 mol) este supusă saponificării folosind o soluție de hidroxid de sodiu 30% în exces de 100% față de necesar și 500 g de soluție de clorură de sodiu 10% pentru separarea mai bună a săpunului. Săpunul obținut conține 59,2% palmitat de sodiu, 32,3% oleat de sodiu și 8,5% apă. Se cere:

1. masa de săpun hidratat;

2. conținutul procentual în glicerină al fazei apoase după îndepărtarea săpunului hidratat;

3. numărul de legături duble omogene conținute în 100 g de gliceridă A.

clasa a X-a, ONC, 2007

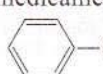
15. La distilarea uscată a lemnului se obțin două faze, una miscibilă și una nemiscibilă cu apa. Faza nemiscibilă cu apa conține fenoli și hidrocarburi lichide, faza miscibilă cu apa conține în principal acid acetic, metanol și acetonă. Se separă cele două faze și 1000 cm^3 fază apoasă cu densitatea 1,045 g/cm^3 se tratează cu soluție de var stins. Substanța formată corespunde la 137,65g sare anhidră. Soluția obținută se supune distilării, separându-se astfel amestecul care conține cei doi compuși volatili. Pentru izolarea celor doi compuși volatili din distilat se tratează 26,125 g din acesta cu clorură de calciu, formându-se cu unul dintre componenți 39,024 g substanță cristalină, separabilă prin filtrare. După filtrare se obțin 5,225 g substanță volatilă, care prin încălzire la 80°C și presiune atmosferică ocupă volumul de 2,608 dm^3.

a) Să se determine compoziția procentuală de masă a fazei miscibile cu apa.

b) Să se determine formula structurală a substanței cristaline solide.

clasa a XI-a, ONC, 2008

16. Effortilul este un medicament cu acțiune simpaticomimetică, stimulent vascular și cardiac. Sinteza acestui produs în formă racemică pornind de la acetofenonă este redată de schema de mai jos (ca și medicament se folosește însă doar enantiomerul levogir):



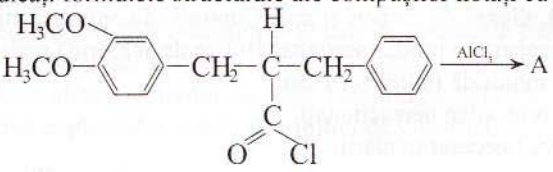
$$\xrightarrow{HNO_3} A \xrightarrow{Fe,\ HCl} B \xrightarrow[HCl]{NaNO_2} C \xrightarrow{HOH} D \xrightarrow[\text{mediu } CHCl_3]{C_6H_5COCl} E \rightarrow$$

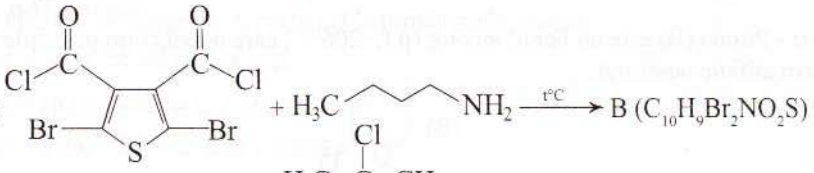
$$\xrightarrow{Br_2} F \xrightarrow{H_2N-C_2H_5} G \xrightarrow[-C_2H_5COOH]{\text{hidroliză}} H \xrightarrow{H_2,Pt} J \text{ (Effortil)}$$

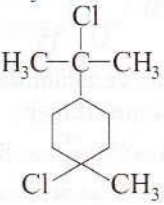
Deduceți denumirea IUPAC, formula structurală a Effortilului, și indicați ecuațiile reacțiilor din schema de mai sus.

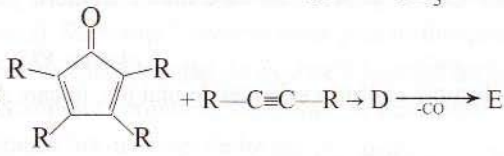
clasa a XI-a, ONC, 2008

17. Indicați formulele structurale ale compușilor notați cu litere în reacțiile de mai jos:

a) 

b) 

c) $C(C_{10}H_{18}O)$ compus saturat $\xrightarrow{2HCl}$ 

d) 

clasa a XI-a, ONC, 2008

18. Atropina, alcaloid care se găsește în unele plante solanaceae (mătrăguna, măselarița, ciumafaia sau laurul porcesc), exercită o puternică acțiune asupra sistemului nervos parasimpatic. În cantitate foarte mică, atropina provoacă o dilatare a pupilei „reacție biologică" ce servește la recunoașterea acestui alcaloid. Prin degradarea atropinei se obține și acidul tropinic cu formula moleculară $C_8H_{13}O_4N$. Acesta are echivalentul gram de neutralizare egal cu 94±1, nu dă reacție cu benzensulfoclorura, nu decolorează soluția de $KMnO_4$ sau Br_2/CCl_4. Prin reacții succesive se obțin următoarele rezultate (vezi schema de reacție):

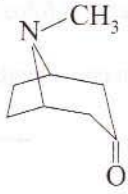
acid tropic + $CH_3I \xrightarrow{\text{metilare totală}} A(C_9H_{16}O_4NI) \xrightarrow[\text{2. încălzire}]{\text{1. AgOH}} B(C_9H_{15}O_4N)$

$B + CH_3I \xrightarrow{\text{metilare totală}} C(C_{10}H_{18}O_4NI) \xrightarrow[\text{2. încălzire}]{\text{1. AgOH}} D(C_7H_8O_4) + (CH_3)_3N + H_2O$

$D \xrightarrow{\text{hidrogenare/Ni}}$ acid pimelic (heptandioic)

a) Deduceți pe baza datelor prezentate structurile posibile (în număr de 4) pentru acidul tropinic.

b) Alegeți structura corectă dintre cele de la punctul a, știind că acidul tropinic se obține și prin oxidarea tropinonei cu CrO_3.



tropinona

c) În acord cu rezultatul de la punctul b scrieți formulele structurale ale substanțelor A, B, C, D.

d) Câți stereoizomeri are substanța D?

clasa a XI-a, ONC, 2008

19. Anhidrida ftalică se obține prin oxidarea parțială a orto-xilenului în prezență de pentaoxid de vanadiu depus pe kieselgur. În afară de reacția principală are loc și o reacție de oxidare avansată cu obținere de anhidridă maleică, dioxid de carbon și apă. Cunoscând conversia utilă C_u=70%, conversia totală, C_t=90% și că se separă ca produs secundar 196 kg de anhidridă maleică, se cere:

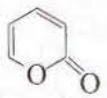
a) numărul de kmoli de anhidridă ftalică rezultați;

b) numărul de kmoli de orto-xilen nereacționați;

c) volumul de oxigen (c.n.) necesar oxidării.

clasa a XI-a, ONC, 2007

20. α - Pirona (B) este un lichid incolor (p.f.=206°C) care prezintă proprietățile chimice ale unui sistem alifatic nesaturat.

(B) 

α - Pirona (B) dă reacții Diels - Alder cu anhidrida maleică (A) și formează un aduct care prin încălzire elimină dioxid de carbon conform scemei:

$$B + A \rightarrow C \xrightarrow[-CO_2]{t^\circ C} D$$

Stabiliți structura compușilor C și D și precizați care dintre izomerii geometrici ai compusului D se obține din sinteză.

clasa a XI-a, ONC, 2007

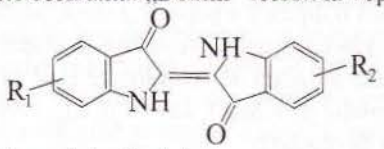
21. Sinteza 2-nitroantrachinonei decurge conform schemei de mai jos, în care A, B, C sunt derivați aromatici mononucleari.

$$A \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} B \xrightarrow[AlCl_3]{RC} D \xrightarrow[H_2O]{H_2SO_4} \text{2-nitroantrachinona}$$

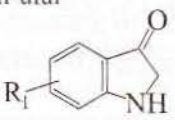
Identificați A, B, C și D.

clasa a XI-a, ONC, 2007

22. Indigoul este colorantul „Denim" folosit la vopsirea blugilor și are structura:

 unde R_1=R_2=H

și se obține prin oxidarea indoxil-ului

 unde R_1=H.

Folosind doi derivați indoxilici diferiți (cu R diferiți) se obțin amestecuri de coloranți indigoizi. Sinteza coloranților indigoizi micști se face prin metoda „anil" utilizând p-nitrozo-N,N-dimetilaminobenzen. Imaginați succesiunea de reacții pentru obținerea unui colorant indigoid mixt plecând de la 2 derivați indoxilici cu R_1 și R_2 diferiți și folosind metoda „anil".

clasa a XI-a, ONC, 2007

23. Știind că atât $KMnO_4$ cât și $K_2Cr_2O_7$ sunt considerați precursori de droguri, utilizarea lor este strict controlaă.

În laborator, pentru stabilirea formulei structurale a unei alchene, se folosește reacția de oxidare a acesteia cu $KMnO_4$ sau cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu de H_2SO_4. Care din masa celor doi agenți oxidanți este mai mică?

clasa a XI-a, ONC, 2006

24. Motivul pentru care în restaurante sau localurile de tip fast-food este interzisă reîncălzirea uleiurilor folosite la prăjit, este transformarea glicerinei rezultată prin hidroliza grăsimilor în acroleină, substanță puternic cancerigenă.

a) Scrieți ecuațiile reacțiilor prin care se realizează transformarea propenei în glicerină și a glicerinei în propenă.

b) Calculează volumul de gaze măsurat la t=127°C și presiunea 4 atm, rezultat la descompunerea explozivă a 8 moli de trinitrat de glicerină.

clasa a XI-a, ONC, 2006

25. Un compus trihalogenat X participă la următoarele reacții:

1) $X + 3[O] \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4} A + B$

2) $A + HOH \xrightarrow{NaOH} C + HCl$

3) $C + 2[O] \xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4} D + HOH$

4) $B + HOH \xrightarrow{NaOH} E + 2HCl$

5) $E + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow F + 2Ag + 4NH_3 + HOH$

Aldehidele se pot oxida la acizii carboxilici corespunzători conform ecuației 5. Substanțele D și F se pot obține și prin oxidarea cu $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ a hidrocarburii G (2,5-dimetil-1,3-ciclopentadiena). Substanța F conține două grupări funcționale diferite.

a) Scrie ecuația reacției de oxidare a hidrocarburii G.

b) Stabilește formulele structurale și denumirile substanțelor A... F conform IUPAC. Înscrie rezultatele într-un tabel de forma:

Litera substanței	Formula structurală	Denumire conform IUPAC

clasa a XI-a, ONC, 2006

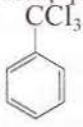
26. Prin bromurarea fenolului la temperatură joasă se formează p-bromofenol, iar la temperatură ridicată se formează produsul tribromurat. Propune o metodă de obținere cu randament maxim a 2-bromofenolului.

clasa a XI-a, ONC, 2006

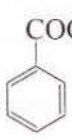
27. Scrie ecuațiile reacțiilor chimice prin care se poate transforma cis-2-butenă în trans-2-butenă și respectiv trans-2-butenă în cis-2-butenă.

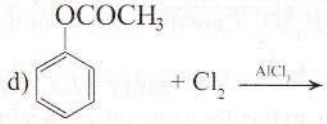
clasa a XI-a, ONC, 2006

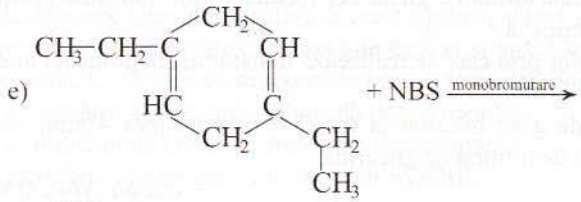
28. Stabiliți produșii de reacție și denumiți-i pe cei de la reacțiile a, b, f și g.

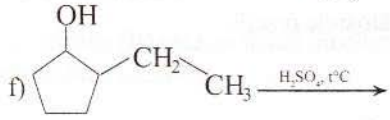
a)  $+ H_3C—CH_2—CH_2Cl \xrightarrow{AlCl_3}$

b) $C_6H_6 + CCl_4 \xrightarrow{AlCl_3}$

c)  $+ Br_2 \xrightarrow{FeBr_3}$

d) 

e) 

f) 

g) $H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow$

clasa a X-a, ONC, 2006

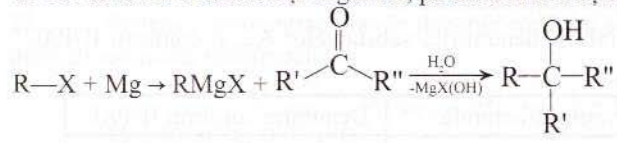
29. Sintetizați următorii compuși printr-un număr minim de etape:

a) acid 4-cloro-3-nitrobenzensulfonic din benzen;

b) mezitilen din metan;

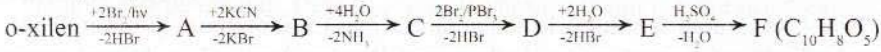
c) 9,10-dihidroantracen din toluen, ca unică sursă de compus organic;

d) esterul acidului acrilic din 2-metil-2-butanol folosind carbid, clorură de metil, clorură de etil ca sursă de substanțe organice, pe baza informației de mai jos:



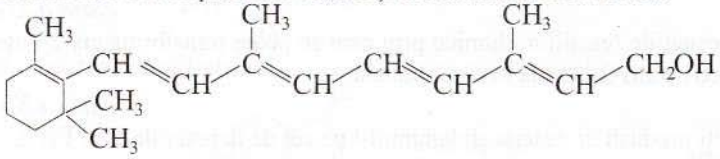
clasa a X-a, ONC, 2006

30. Completați succesiunea de reacții:



clasa a X-a, ONC, 2006

31. Vitamina A intervine în procesul vederii și are următoarea structură:



a) Precizați gradul de nesaturare al substanței.

b) Reprezentați structura compusului organic cu cel mai mare număr de atomi de carbon în moleculă care se formează prin oxidarea vitaminei A cu $KMnO_4/H_2SO_4$.

clasa a X-a, ONC, 2007

Indicații și răspunsuri

Capitolul 1. Introducere în studiul chimiei organice

1.2. a) C_6H_{14}. **1.3.** a) $C_5H_{10}O_3N_2$; b) NE=2; c) 2. **1.4.** a) $C_{12}H_{10}N_2O$; b) NE=9, 7 leg. π. 1.5. a) $C_5H_{10}O$; b) NE=1; c) —OH, sp^3. **1.6.** a) $CH_{1,33}$; b) 10%; c) C_3H_4; d) NE=2; e) $CH_2=C=CH_2$. **1.7.** a) CH_2O_2; b) NE=1; 1 leg. π; c) 128g. **1.8.** a) 127 g/mol; b) $C_4H_8Cl_2$; c) 254 kg. **1.9.** a) C_3H_6; b) NE=1; c) $CH_2=CH—CH_3$, ; d) 1,453. **1.10.** a) C_4H_{10}; b) 24:5; c) 112 m^3. **1.11.** a) C_2H_7N; b) NE=0; $CH_3—NH—CH_3$; c) 9g; d) 4,5 kg. **1.12.** a) C_3H_6; b) 85,71% C, 14,28% H; c) 1,875 g/L; d) 105 kg. **1.13.** a) C_3H_8O; b) NE=0, $CH_3—O—CH_2—CH_3$; d) 5,226 g/L; e) 48 g. **1.14.** a) C_4H_4O; b) ; c) 9 leg. σ, 2 leg. π, 4e π, 4e neparticipanți la leg.; e) 144 g. **1.15.** C_3H_6. **1.16.** a) $C_2H_4NO_2$; b) 32,43% C, 5,10% H, 18,91% N, 43,24% O; c) $C_4H_8N_2O_4$. **1.17.** a) $C_6H_7NSO_3$; b) 41,61% C, 4,04% H, 8,09% N, 18,49% S, 27,74% O; c) 64,96 L. **1.18.** a) C_4H_{10}; b) 2912 L; c) 8,4878 g/L; d) 2,00692. **1.19.** C_3H_8, 22 g. **1.20.** 65,45% C, 5,45% H, 29,09% O. **1.21.** $C_3H_4Br_4$. **1.22.** $C_3H_7SNO_2$. **1.23.** varianta c. **1.24.** a) —CH_3; b) $CH_2=CH_2$; c) ; d) =CH_2. **1.25.** B, D, E. **1.26.** A, C, D. **1.27.** A, C, D. **1.28.** B, C, E. **1.29.** D. **1.30.** B. **1.31.** D. **1.32.** B. **1.33.** A. **1.34.** D. **1.35.** B. **1.36.** C. **1.37.** E. **1.38.** B. **1.39.** A. **1.40.** C. **1.41.** E. **1.42.** B. **1.43.** E.

Capitolul 2. Izomerie

2.2. a) $C_4H_6Cl_2$; b) NE=1. **2.3.** a) C_6H_{12}; b) NE=1; c) $CH_2=CH—(CH_2)_3—CH_3$, ciclohexan, $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH—CH=CH—CH_3$. **2.4.** a) A: $CH_3—(CH_2)_2—C\equiv CH$; B: $CH_3—CH_2—C\equiv C—CH_3$; C: $(CH_3)_2CH—C\equiv CH$; b) $CH_2=C(CH_3)—CH=CH_2$, $(CH_3)_2C=C=CH_2$; c) $CH_2=CH—CH=CH—CH_3$ (cis și trans); d) $CH_2=CH—CH_2—CH=CH_2$, . **2.5.** a) $CH_3—CH_2—NH—CH_2—CH_3$; b) NE=0; c) $CH_3—CH_2—N(CH_3)_2$. **2.6.** a) $CH_3—CH=CH—CH_2—OH$ (cis și trans), și . **2.7.** A:E, B:Z, C: E, D:cis, Z, E:cis; F:trans, trans; b) $CH_3—CH=C(OH)—CH_3$ și $CH_3—CH_2—CO—CH_3$. **2.8.** a) +5,75; b) -5,75, 0; c) 3g. **2.9.** B, D. **2.10.** A, B, E, F, G. **2.11.** a) C; b) B; c) A; d) D. **2.12.** C. **2.13.** D. **2.14.** B. **2.15.** A. **2.16.** C. **2.17.** E. **2.18.** B. **2.19.** E. **2.20.** E. **2.21.** C. **2.22.** B. **2.23.** D. **2.24.** A. **2.25.** E. **2.26.** B. **2.27.** B. **2.28.** B. **2.29.** A. **2.30.** E.

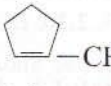
Capitolul 3. Alcani

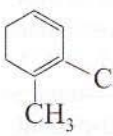
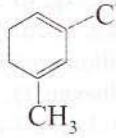
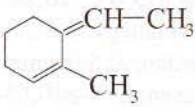
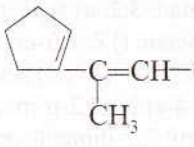
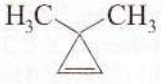
3.1. a) 2,2-dimetilbutan; b) neopentan; c) ciclopropan: d) n-butan; e) 1,1,2-trimetilciclopropan; f) etan; g) 2,2,3-trimetilbutan. **3.2.** a) C_6H_{14}; b) 83,75% C, 16,28% H; c) 43 kg; d) 5 izomeri; e) X: n-hexan; Y: 2,2-dimetilbutan; f) Z: 2,3-dimetilbutan; g) 33,6 m^3; h) 129 kg. **3.3.** a) A: 2-metilbutan; b) C_5H_{12}, C:H=5:1; c) $192,704 \cdot 10^{20}$; d) B:n-pentan; e) 5 izomeri, 2 enantiomeri; f) 3936 L. **3.4.** A: 3-etil-3-metilpentan; B: 4-etil-1,2,2-trimetilhexan; C: 3-etil-2,5-dimetilhexan; D: 3-etil-4-izopropil-5-metilheptan; E: 4-etil-2,2-dimetilhexan; F: 2,2,3,3-tetrametilbutan. **3.6.** A: 1-etil-2,3-dimetil-

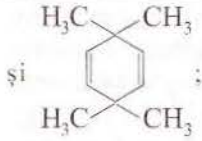
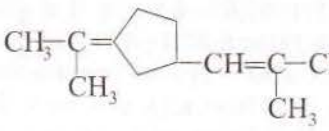
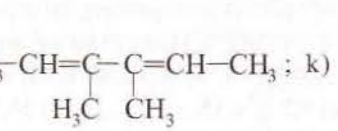
ciclopentan; B: 1-metil-4-propilciclohexan; C: 1-etil-1-metilciclopropan. **3.8.** a) 3 compuşi; b) 4 compuşi; c) 10 compuşi; d) 9 compuşi. **3.9.** a) A: etan; b) 4,305 atm. **3.10.** a) C_5H_{12}; A: neopentan; B: izopentan; C: n-pentan; b) 88,81%; 45,45%, 59,63 m^3. **3.11.** a) A: propan; B: n-hexan; C: metan; c) 90%. **3.12.** A: n-hexan; B: n-butan; C: metan; b) 2,3-dimetilbutan; 2,2-dimetilbutan. **3.13.** a) A: n-butan; b) 10; c) B: 2,2,3,3-tetrametilbutan; C: n-octan; D: 2,5-dimetilhexan; E: 3-metilheptan. **3.14.** a) C_6H_{14}; A: n-hexan; B: 2-metilpentan; C: 3-metilpentan; D: 2,3-dimetilbutan; E: 2,2-dimetilbutan; b) A, E; C) D, E; d) E<D<B<C<A; e) 25% CH_4, 25% C_5H_{10}, 20% C_3H_8, 20% C_3H_6; 10% C_6H_{14}; $\overline{\mu}$=47,3 g/mol, 36,36%. **3.15.** a) 1:1,277; b) 1:1,626:2,216; c) 4,92m^3. **3.16.** a) 12,5% CH_4, 25% C_2H_4, 25% C_3H_6, 37,5% H_2, 40,5 g/mol, 1,064; b) 1:3, 1,646 g/L; c) 66,66%; d) creşte de 2 ori; e) 2909,71 L. **3.17.** a) C_6H_{12}; 1,1-dimetilciclobutan; b) 2,5-dicloro-2-metilpentan; 1,4-dicloro-2,2-dimetilbutan. **3.18.** a) izobutan; c) 66,66%; 11,11%. **3.19.** a) ciclohexanul; b) 8,2 m^3; c) 124,8 kg. **3.20.** a) 17,77% CH_4, 33,33% C_2H_6; 48,88% C_3H_8; b) 235,2 m^3; c) 1,038. **3.21.** a) C_3H_8, C_4H_{10}; b) 25% C_3H_8; 75% C_4H_{10}; c) 5488 L. **3.22.** a) A: etan; B: neopentan; b) 4804,8 L; c) 762 g, 4 compuşi; d) 1460 g. **3.23.** a) 118,08 m^3; b) 99,18 kg; c) 4,28atm, d) 43,2 kg; e) 270kg; d) 577,5 kg. **3.24.** C_6H_{14} (vezi pag. 35). **3.25.** a) 1:2; b) 21,05% CH_4, 78,94% C_2H_6. **3.26.** C_4H_{10}, 4 radicali. **3.27.** A, B, C, F. **3.38.** B. **3.39.** D. **3.30.** B. **3.31.** A. **3.32.** E. **3.33.** C. **3.34.** A. **3.35.** D. **3.36.** E. **3.37.** B. **3.38.** C. **3.39.** B. **3.40.** B. **3.41.** D. **3.42.** C. **3.43.** B. **3.44.** B. **3.45.** D. **3.46.** E. **3.47.** D. **3.48.** A. **3.49.** B. **3.50.** B. **3.51.** D. **3.52.** A. **3.53.** C. **3.54.** E. **3.55.** C. **3.56.** A. **3.57.** A. **3.58.** C. **3.59.** E. **3.60.** B. **3.61.** A.

Capitolul 4. Alchene

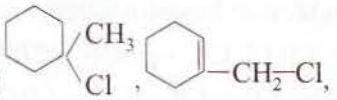
4.1. a) C_7H_{14}; b) C_2H_4; c) C_3H_6; d) C_5H_8; e) C_6H_{12}; f) C_4H_8. **4.2.** a) C_6H_{12}, 3,3-dimetil-1-butenă; b) cis şi trans 4-metil-2-pentenă; c) 5 izomeri. **4.3.** a) C_2H_4. **4.4.** a) A: 3-metil-1-butenă, b) 6 izomeri; c) 266,25 g; d) 7 g; e) 1L; f) 84 m^3. **4.6.** 12 izomeri. **4.7.** b) 4 izomeri, (R,cis)-4-metil-3-hexenă; (S,cis)-4-metil-3-hexenă, (R,trans)-4-metil-3-hexenă, (S,trans)-4-metil-3-hexenă; c) 4-metil-1-hexenă, 3-metil-3-hexenă, 3-metil-2-hexenă, 3-metil-1-hexenă; d) 2-etil-1-pentenă. **4.8.** a) A: propenă; b) 160 g; c) 738 mL. **4.9.** a) A: n-butan; B: izobutan; C: izobutenă; b) 3:4:16; c) 2L; d) 10g. **4.10.** A: 1-butenă; B: 2-butenă; C: izobutenă. **4.11.** a) A: ciclohexan; b) cis şi trans-2-hexenă. **4.12.** a) A: ciclobutan; b) B: metilciclopropan; 2,3-diclorobutan şi 1,3-dicloro-2-metilpropan; c) C: izobutenă; 1-cloro-2-metilpropan, 2-cloro-2-metilpropan, 1,2-dicloro-2- metilpropan; d) A cu B izomeri de catenă, A cu C sau B cu C izomeri de funcţiune. **4.13.** a) 28g, 40% 1-butenă, 60% izobutenă; b) 0,2 moli acid propanoic, 0,3 moli propanonă. **4.14.** a) 16,8 g, 25% C_3H_6, 33,33% C_4H_8, 41,66% C_5H_{10}; b) 200 mL; c) 200 mL, 600 mL. **4.15.** a) C_7H_{14}, A: 2,3-dimetil-2-pentenă; b) 5:4:6; c) 2,4 g; d) B: 3-metil-3-hexenă; e) C: 3,4-dimetil-2-pentenă; f) C $\xrightarrow{+HCl}$ a $\xrightarrow[NaOH\ sol.\ alcoolică]{-HCl}$ A; g) B şi C prezintă izomerie geometrică. **4.16.** a) A: 2,2-dimetilpentan; B şi C: cis şi trans - 4,4-dimetil-2-pentenă; D: 4,4-dimetil-1-pentenă; b) B şi C izomeri geometrici, B sau C cu D izomeri de poziţie; c) 11,925g. **4.17.** a) $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$; b) $CH_3-CH_2-CH=CH_2$;

c) $CH_3-CH=CH-C_6H_4-CH=CH_2$; d) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-C_6H_5$; e)  ; f)

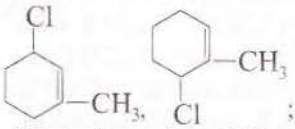
 şi  ; g)  şi  ; k) 

și ; i) ; j) ; k)



4.18. a) A: 1-metil-1-ciclohexenă; b) , ,



; c) 1,2M. **4.19.** a) A: 2,3-dimetil-2-butenă; b) B: 2-metil-2-pentenă; c) C și D cis și trans-3-metil-2-pentenă; c) 0,333 L pentru fiecare caz. **4.20.** a) A: 3,4,4-trimetil-1-pentenă; B: 2,4,4-trimetil-2-pentenă; C: 4-etil-2,5-dimetil-3-heptenă; D: 2-metil-3-hexenă; E: 3-etil-4,5,6-trimetil-4-octenă; F: 4-izopropil-1-metil-ciclohexenă; b) C-izomeri E, Z, D și E - izomeri cis și trans; F - numai cis; c) A (CO_2, H_2O, $CH_3—C(CH_3)_2—CH(CH_3)—COOH$); B ($CH_3—C(CH_3)_2—COOH$, $CH_3—CO—CH_3$); C ($CH_3—CH(CH_3)—COOH$, $CH_3—CH_2—CO—CH(CH_3)—CH_2—CH_3$); D ($CH_3—CH(CH_3)—COOH$, $CH_3—CH_2—COOH$); E ($CH_3—CH_2—CH(C_2H_5)—CO—CH_3$, $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CO—CH_3$); F ($CH_3—CO—(CH_3)_2—CH(C_3H_7)—CH_2—COOH$). **4.21.** a) A: C_2H_6, B: C_2H_4; b) 33,33% C_2H_6; 66,67% C_2H_4; 34,88% C_2H_6, 65,11% C_2H_4; c) Cr_2O_3/Al_2O_3, t°C; H_2 (Ni); d) 319,2L; e) 148,8g. **4.22.** C_6H_{12}, 2,3-dimetil-2-butenă. **4.23.** A, B, D, G. **4.24.** C. **4.25.** D. **4.26.** E. **4.27.** D. **4.28.** C. **4.29.** D. **4.30.** D. **4.31.** A. **4.32.** C. **4.33.** E. **4.34.** E. **4.35.** B. **4.36.** C. **4.37.** A. **4.38.** C. **4.39.** D. **4.40.** B. **4.41.** E. **4.42.** D. **4.43.** D. **4.44.** C. **4.45.** E. **4.46.** D. **4.47.** B. **4.48.** D. **4.49.** C. **4.50.** A. **4.51.** B. **4.52.** B. **4.53.** C. **4.54.** C. **4.55.** E. **4.56.** B.

Capitolul 5. Alcadiene și cauciucuri

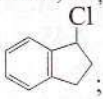
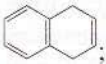
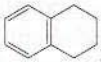
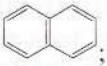
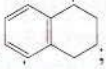
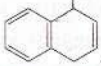
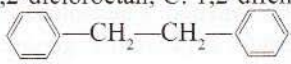
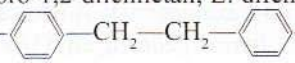
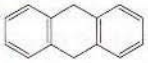
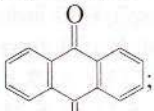
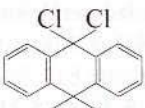
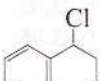
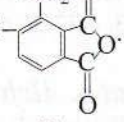
5.1. a) C_7H_{12}; b) C_4H_6; c) C_6H_{10}; d) C_5H_8; e) C_3H_4. **5.5.** a) C_5H_8; b) 3-metil-1,2-butadienă; 2-metil-1,3-butadienă; c) 6 izomeri. **5.3.** a) 1,5-hexadienă; b) 3-metil-1,4-pentadienă; c) cis,cis-2,4-hexadienă; d) trans-1,5-heptadienă; e) cis-1,4-hexadienă. **5.4.** A: 2-propil-1,3-butadienă; B: 3-metil-1,3-hexadienă; C: 3-metil-2,4-hexadienă; D: 3-metil-1,5-hexadienă; E: 3-metil-1,4-hexadienă. **5.6.** A (o singură dienă); B (2 izomeri geometrici); C (3 izomeri geometrici); D (4 izomeri geometrici). **5.7.** 8 stereoizomeri. **5.8.** 518,4 kg. **5.9.** 70%. **5.10.** b) μ=95600 g/mol; c) 1687,5 kg C_4H_6 și 1300kg C_8H_8. **5.11.** a) B: stiren; b) 636 g. **5.12.** a) 4:1; b) 627,1 g. **5.13.** A: izopren; B: 1,3-pentadienă. **5.14.** a) A: 6-metil-2,4-heptadienă; B: 4-metil-2,4-heptadienă; b) A (4 izomeri geometrici); B (3 izomeri geometrici); c) b cu f și c cu g; d) 2L. **5.15.** a) A: 1,3-butadienă; B: 1,5-hexadienă; C: ciclohexenă; b) 1L (A), 0,5L (C); c) 2528 g. **5.16.** a) A: izopren; B: ciclopentenă; b) 1:2; c) 6,12 kg. **5.17.** a) A: 1,3-butadienă; b) 288 kg; c) 424 kg. **5.18.** A, D, E, F. **5.19.** E. **5.20.** D. **5.21.** A. **5.22.** C. **5.23.** C. **5.24.** B. **5.25.** E. **5.26.** A. **5.27.** E. **5.28.** C. **5.29.** A. **5.30.** B. **5.31.** D. **5.32.** E. **5.33.** A. **5.34.** C. **5.35.** D. **5.36.** B. **5.37.** E. **5.38.** D. **5.39.** A. **5.40.** B. **5.41.** E. **5.42.** A. **5.43.** B. **5.44.** E.

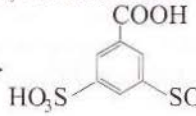
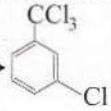
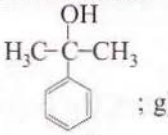
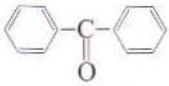
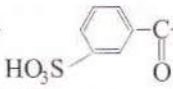
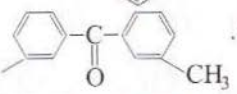
Capitolul 6. Alchine și polimeri vinilici

6.1. a) C_7H_{12}; b) C_6H_{10}; c) C_3H_4; d) C_2H_2. **6.2.** a) A: 3-metil-1-butină; b) B: 2-pentină; c) 1-pentină; d) D: 2-metil-1,3-butadienă. **6.3.** a) A: 2-butină; b) 1-butină, 1,2-butadienă, 1,3-butadienă. **6.4.** a) A: 3-etil-4-metil-1-pentină; B: 4,4,5-trimetil-2-hexină; C: 2,2-dimetil-3-hexină; D: 3,7-dimetil-4-nonină; c) A; d) D. **6.6.** a) A: C_3H_4; B: $C_3H_4Br_2$; C: $C_3H_4Br_4$; b) 2:5; c) 1,568 L; d) 1920 g.

6.7. a) A. 1-pentină, B: 2-pentină; b) 3:1; c) 89,6 L. **6.8.** a, b, d, f, g, h. **6.10.** a) a: C_3H_8; b) 1134g. **6.11.** a) 2100 kg; b) 2842,4 kg. **6.12.** a) b: C_2H_2; b) 39750; c) 67,92% C, 5,66% H, 26,41% Ni; d) 403,2m^3. **6.13.** a) a: C_2H_2; b) C:H:O = 24:3:16; c) 1000; d) 215 kg. **6.14.** a) 1:2; c) 9,2 g. **6.15.** a) a: C_2H_4; b) 56,8 L; c) 80%; d) 197600. **6.16.** a) a: HCN; b) CH_3OH; b) 800 kg. **6.17.** A: 1-butenă, B: 1-butină; C: 2-butenă; D: 2-butină; b) A şi C, B şi D, izomeri de poziţie. **6.18.** a) A: 3-metil-1-butină; B: ciclopentenă; b) C: 1-pentină; c) D: 2-pentină, $CH_3—CH_2—C{\equiv}CNa + CH_3Cl$; $CH_3—C{\equiv}CNa + CH_3—CH_2—Cl$; d) $C \xrightarrow{+H_2(Pd/Pb^{2+})} CH_3—CH_2—CH_2—CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_3—CH_2—CH_2—CHCl—CH_3 \xrightarrow[-HCl]{(NaOH\ sol.\ alcoolică)} CH_3—CH_2—CH=CH—CH_3 \xrightarrow{+Cl_2(CCl_4)} CH_3—CH_2—CHCl—CHCl—CH_3 \xrightarrow[-2HCl]{(NaOH\ sol.\ alcoolică)}$ D. **6.19.** A: 1-butină; B: 2-butină; C: 1,3-butadienă. **6.20.** a) A: ciclopentenă; B: 1-pentină; C: 1,3-pentadienă; b) 7,38 m^3; c) 2,04 g. **6.21.** a) 18,7 g; 3,69 L; b) 23,53% C_3H_8; 33,69% C_3H_6; 42,78% C_3H_4 (procente de masă); 22,22% C_3H_8; 33,33% C_3H_6; 44,44% C_3H_4 (procente molare); c) 41,547 g/mol; 1,4376; d) 4400 g; c) 221,2 L. **6.22.** A: C_2H_2. **6.23.** a) 705,6 m^3; b) 80%; c) 93,75%; d) 379,68 kg. **6.24.** A: 4-metil-2-pentină; B: 2,2-dimetil-3-hexină; C: 5-etil-2-metil-3-heptină; D: 3-etil-6-metil-4-octină. **6.25.** 365,71 m^3. **6.26.** a) 80%; b) 1,0666 L. **6.27.** a) 100:2; b) 98,17%; c) 80%. **6.28.** 265 kg. **6.29.** a) 4480 g; b) 16864,4 kcal. **6.30.** A, C, D, F, H. **6.31.** E. **6.32.** B. **6.33.** C. **6.34.** A. **6.35.** B. **6.36.** A. **6.37.** C. **6.38.** D. **6.39.** C. **6.40.** A. **6.41.** D. **6.42.** E. **6.43.** D. **6.44.** B. **6.45.** A. **6.46.** B. **6.47.** C. **6.48.** E. **6.49.** A. **6.50.** C. **6.51.** A. **6.52.** C. **6.53.** D. **6.54.** B. **6.55.** D. **6.56.** A. **6.57.** C. **6.58.** B. **6.59.** E. **6.60.** B. **6.61.** A.

Capitolul 7. Arene

7.1. a) C_9H_{12}; b) C_8H_8; c) $C_{14}H_{14}$; d) $C_{11}H_{10}$. **7.2.** a) A: 1,4-dietilbenzen; b) butilbenzen, sec-butilbenzen, izobutilbenzen, terţ-butilbenzen; c) R şi S-sec-butilbenzen. **7.3.** a) A: C_9H_{10}; b) 7 izomeri; c) B: ; d)  ; e) 244 g. **7.4.** a) $C_{12}H_{12}$; b) 12 izomeri; c) B: 1,5-dimetilnaftalen. **7.6.** A: propenă; B: izopropilbenzen; C: propilbenzen; D: 1-etil-2-metilbenzen; E: 1,3,5-trimetilbenzen. **7.7.** A: naftalină. **7.8.** A:  ; B:  ; C:  ; D:  ; E:  . **7.9.** a) A: etenă; B: 1,2-dicloroetan; C: 1,2-difeniletan; D: 1-cloro-1,2-difeniletan; E: difeniletenă; F: acid benzoic; G:  ; I:  ; b) 20L; c) 200 g; d) NE(C)=8; NE(E)=9. **7.10.** a) A: toluen; B: clorură de de benzil; C:  ; D:  ; E:  ; b) 208 kg; c) $Cl_2(h\nu)$. **7.11.** a) A: naftalină; B: tetralină; C:  ; b) 449,55 kg. **7.12.** a) A: 2-metilnaftalină; b) 85,56%; c)  . **7.13.** a) 53,55 g; b) 31,5 g; c) 90%; d) 2,36%, 77,078%; e) 13,44L. **7.14.** A: 1-etil-4-propilbenzen; B: 2,4-dimetil-1-terţ-butilbenzen; C: 1-etil-5-metilnaftalină; D: 1,2,7-trimetilnaftalină; E: 1,3-difenilpropan; F: 1-fenil-2-(2-naftil)etan. **7.15.** A: butilbenzen; B: 1,4-dietilbenzen; C: 2-etil-1,3-dimetilbenzen; D: 1-etil-3,5-dimetilbenzen; E: izobutilbenzen. **7.16.** a) naftalină $\xrightarrow{alchilare}$ 1-metilnaftalină $\xrightarrow{nitrare}$ 4-ni-

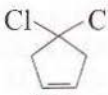
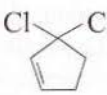
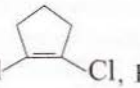
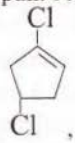
tro-1-metilnaftalină $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ acid 4-nitro-1-naftalencarboxilic; b) nalftalină $\xrightarrow{\text{alchilare}}$ 1-metilnaftalină $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ acid 1-naftalencarboxilic $\xrightarrow{\text{nitrare}}$ acid 5-nitro-1-naftalencarboxilic; c) benzen $\xrightarrow{\text{alchilare}}$ toluen $\xrightarrow{\text{nitrare}}$ 2,4-dinitrotoluen $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ acid 2,4-dinitrobenzoic; d) benzen $\xrightarrow{\text{alchilare}}$ toluen $\xrightarrow{\text{oxidare}}$ acid benzoic $\xrightarrow{\text{sulfonare}}$  ; e) benzen $\xrightarrow{\text{alchilare}}$ toluen $\xrightarrow{+3Cl_2(h\nu)}$ triclorofenilmetan $\xrightarrow{+Cl_2(FeCl_3)}$  ; f) benzen $\xrightarrow{\text{alchilare}}$ izopropilbenzen $\xrightarrow{-H_2}$ α-metilstiren $\xrightarrow{+H_2O(H^+)}$  ; g) $C_6H_6 \xrightarrow[(AlCl_3)]{+C_6H_5-COCl}$  $\xrightarrow{+H_2SO_4}$  $\xrightarrow[(AlCl_3)]{+CH_3Cl}$  .

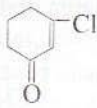
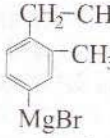
7.17. a) 158,9 kg; b) 70%; c) 63,225%; d) 63%. **7.18.** a) 1560 g; b) 3600 g; c) 9046,15 g. **7.19.** 90,7563%, 90,7627%. **7.20.** A, B, C, D, E, G, H, I. **7.21.** B. **7.22.** A. **7.23.** D. **7.24.** C. **7.25.** E. **7.26.** C. **7.27.** B. **7.28.** A. **7.29.** D. **7.30.** D. **7.31.** B. **7.32.** E. **7.33.** D. **7.34.** E. **7.35.** C. **7.36.** E. **7.37.** E. **7.38.** A. **7.39.** A. **7.40.** D. **7.41.** E. **7.42.** B. **7.43.** E. **7.44.** A. **7.45.** C. **7.46.** A. **7.47.** B. **7.48.** C. **7.49.** E. **7.50.** C. **7.51.** E. **7.52.** C. **7.53.** B. **7.54.** B. **7.55.** A. **7.56.** E. **7.57.** D.

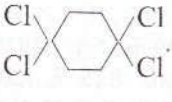
Capitolul 8. Petrol. Combustibili și carburanți

8.1. 63723 kJ/Nm^3; 47580 kJ/kg. **8.2.** 24,15 m^3; 62,52 kg. **8.3.** 340g. **8.4.** 11 m^3; 9,1 kg; 19,6 kg. **8.5.** C_3H_8. **8.6.** 506,6 g. **8.7.** A, B, C, D. **8.8** A, B, D. **8.9.** B. **8.10.** C. **8.11.** D. **8.12.** A. **8.13.** C. **8.14.** C. **8.15.** B. **8.16.** B. **8.17.** D. **8.18** C.

Capitolul 9. Compuși halogenați

9.1. a) C_2H_5Br; b) C_3H_7Cl; c) C_4H_7Cl; d) $C_5H_8Br_4$; e) $C_7H_6Cl_2$. **9.2.** a) A: stiren; B: α-metilstiren; b) A' (amestec racemic), B' (un singur produs), fără activitate optică. **9.3.** B (izomeri geometrici), C (2 enantiomeri și o mezoformă), D (izomeri geometrici), E (2 enantiomeri). **9.4.** a) 19 izomeri; b) 6; 5. **9.5.** a) $C_5H_{10}Cl_2$; b) 5 izomeri; c) 3 izomeri. **9.6.** A: 2-cloro-4-metilpentan; B: 1,3-dicloro-3-etilhexan, C: 2-bromo-1-fenilpropan; D: 3,6-dicloro-2,5-dimetil-2-hexenă; E: 2,4-dibromo-1-izopropilbenzen; F: E-1-bromo-3-cloro-2-metilpropenă. **9.9.** a) $C_3H_6Cl_2$; b) 1,1-dicloropropan; 2,2-dicloropropan; 1,2-dicloropropan; 1,3-dicloropropan; c) $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[-2HCl]{+2Cl_2(500°C)} Cl_2CH-CH=CH_2 \xrightarrow{+H_2(Ni)}$ $Cl_2CH-CH_2-CH_3$; $CH_3-C\equiv CH + 2HCl \rightarrow CH_3-CCl_2-CH_3$; $CH_3-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{(CCl_4)}$ $CH_3-CHCl-CH_2Cl$; $CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(500°C)} ClCH_2-CH=CH_2 \xrightarrow{+HCl} ClCH_2-CH_2-CH_2Cl$; d) A: 1,1-dicloropropan; B: 2,2-dicloropropan; C: 1,3-dicloropropan; e) 1,2-dicloropropan. **9.10.** a) propenă. **9.11.** A:  , B:  , C: , D:  , E:  , F: , G: , H: $CH_2-C\equiv C-CH-CH_3$ (CH_2 și CH cu Cl). **9.12.** a) a: feniltriclorometan; b: acid benzoic; b) 30,75m^3. **9.13.** a: izobutenă; b: bromură de terț-butilmagneziu. **9.14.** A: 1-bromo-5-cloro-3-metilpentan; $NC-(CH_2)_2-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CN$; B: 1,1,1,4,4-pentacloro-2-pentenă; $CH_3-CO-CH=CH-COOH$; C: 3-bromo-1,1-diclorobutan; $O=CH-CH_2-CH(OH)-CH_3$; D: 3,4-dicloro-2-metil-2-pentenă; $(CH_3)_2C=C(Cl)-CH(CN)-CH_3$; E: 1,3,3-tricloro-1-ciclohexenă;

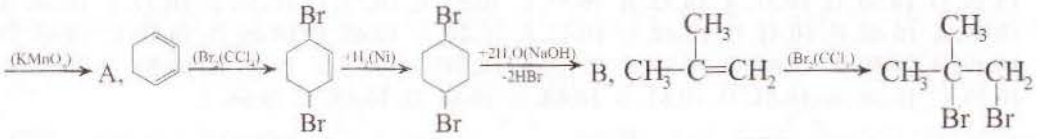

; F: 4-bromo-1-etil-2-metilbenzen; 
; G: 1-fenil-1-iodopropan; $C_6H_5CH{=}CHCH_3$; H: 1-bromo-3-(4-bromofenil)butan; Br— —$CH(CH_3)$—$(CH_2)_2C{\equiv}C$—CH_3.

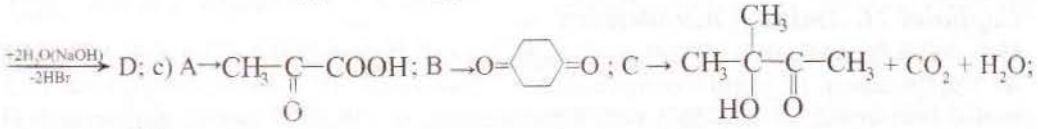
9.15. A: $CH_2(Cl)$—$CH(Cl)$—$CH_2(Cl)$; B: $CH_2(Cl)$—$C{\equiv}C$—$CH_2(Cl)$; C: CH_3—$CH(Cl)$—CCl_3; D: CH_3—$C(Cl)_2$—CCl_3; E: CH_3—$C(Cl)_2$—$CH(Cl)$—Cl; F:  . **9.16.** a) 1:2; b) 8800 g; c) 15,2 g 1,2 propandiol; 28,8 g oxopropanal. **9.17.** a) C_6H_5—CH_3 ($+Cl_2$/hv) → a: C_6H_5—CH_2—Cl ($+(CH_3)_2CH$—$C{\equiv}CNa$) →; b) $2CH{\equiv}CH$ → b : $CH_2{=}CH$—$C{\equiv}CH$ ($+3Cl_2$, CCl_4) → c : CH_2Cl—$CHCl$—CCl_2—$CHCl_2$ ($+4H_2O$, $-4HCl$) →; c) CH_3— —CH_2—CH_3 ($+5Cl_2$, hv, $-5HCl$) → d : CCl_3— —CCl_2—CH_3 ($+3H_2O$, HO^-, $-5HCl$) →; d) $2CH_4$ (1500°C, $-3H_2$) → e : $CH{\equiv}CH$ ($+H_2$, Pd/Pb^{2+}) → f : $CH_2{=}CH_2$ ($+Cl_2$, CCl_4) → G : CH_2Cl—CH_2Cl ($+2NaCN$, $-2NaCl$) → h : NC—CH_2—CH_2—CN ($+4H_2O$, $-2NH_3$) →; e) C_6H_6 ($+CH_3Cl$, $AlCl_3$, $-HCl$) → i : C_6H_5—CH_3 ($+HNO_3$, H_2SO_4, $-H_2O$) → j : o-nitrotoluen + k : p-nitrotoluen ($+Cl_2$, hv, $-HCl$) → l : O_2N— —CH_2Cl ($+NaNO_2$, $-NaCl$) →; f) CH_3—$CH_2CH{=}CH_2$ ($+HCl$) → m : CH_3—CH_2—$CHCl$—CH_3 ($+NH_3$, $-HCl$) → n: CH_3—CH_2—$CH(NH_2)$—CH_3 ($+CH_3I$, $-HI$) →. **9.18.** a) A: $CH_2{=}CH$—CCl_3; A': $CH_2{=}CH$—$COOH$; B: $CHCl_3$; B': $HCOOH$; b) 35,4 g; c) 120 g. **9.19.** a) A, C, D; b) B, C, D; c) A; d) A, C, D; e) A; f) B; g) B, C; h) A; i) A, B, D; j) C; k) A. **9.20.** C. **9.21.** A. **9.22.** B. **9.23.** D. **9.24.** C. **9.25.** C. **9.26.** A. **9.27.** B. **9.28.** E. **9.29.** D. **9.30.** A. **9.31.** E. **9.32.** D. **9.33.** D. **9.34.** A. **9.35.** B. **9.36.** C. **9.37.** E. **9.38.** B. **9.39.** E. **9.40.** C. **9.41.** B. **9.42.** A. **9.43.** C. **9.44.** D. **9.45.** A. **9.46.** E. **9.47.** B.

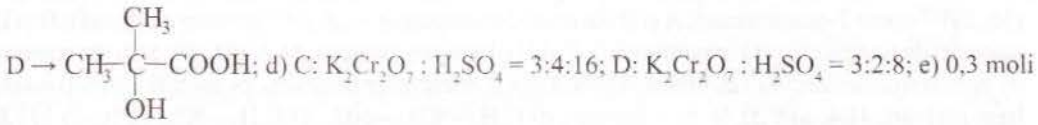
Capitolul 10. Alcooli şi fenoli

10.1. a) $C_4H_{10}O$; b) $C_4H_6O_2$; c) C_3H_6O; d) $C_3H_8O_2$; e) $C_6H_{12}O$; f) $C_8H_{10}O$; g) $C_{11}H_{10}O$; h) $C_6H_6O_3$; i) C_7H_8O; j) $C_6H_6O_2$. **10.2.** a) $C_5H_{12}O$; b) 11 izomeri; c) 6 izomeri; d) 2,2-dimetil-1-propanol; e) 2-metil-2-butanol. **10.3.** a) A: 2,3-dimetil-1-butanol; B: 3-penten-1-ol; C: 2,3-dimetil-3,4-hexandiol; D: 2-feniletanol; E: 4-metil-4-hexen-2-ol; F: 1,2-ciclopentandiol; b) A (2 enantiomeri); B (2 izomeri geometrici); C (2 enantiomeri şi o mezoformă); E (4 stereoizomeri, enantiomeri şi izomeri geometrici); F (mezoformă); c) A (2,3-dimetil-1-butenă, 2,3-dimetil-2-butenă), B (1,3-pentadienă); C (2,5-dimetil-2,4-hexadienă), D (feniletenă), E (3-metil-2,4-hexadienă), F (1,3-ciclopentandienă); d) C şi D, soluţie slab bazică de $KMnO_4$. **10.4.** a) c: 2-metil-1,2,3-propantriol; d: 2-oxopropanal; b) j: C_6H_5—$CH(CH_3)$—O—CH_3; c) o: 2-metil-2-butenă; d) t: CH_3—CH_2—$CH(O$—CH_2—$CH_3)$—CH_2—O—CH_2—CH_3. **10.6.** a) $C_{10}H_{14}O$; b) o-, m- sau p-sec-butilfenol; c) B: 2,5-dietilfenol; d) C: p-terţ-butilfenol; e) etil-(4-etilfenil)-eter. **10.7.** a) A: 2-metil-2-butanol; B: 2-butanol; C: ciclopentanol; D: etanol; E: 1,2-propandiol. **10.8.** a) C_6H_{12}; b) 3-metil-1-pentenă; 2-metil-2-pentenă; cis- şi trans-3-metil-2-pentenă; 2-etil-1-butenă; 2,3-dimetil-1-butenă; 2,3-dimetil-2-butenă; c) 3-metil-3-pentanol; d) 9,18g. **10.9.** a) A (L: 2-metil-2-propanol şi M: 2-metil-1-propanol); B (N: 2-metil-1-pentanol; O: 2-metil-2-pentanol; P: 2-metil-3-pentanol); C (R: 2-etil-1-butanol); b) L şi O nu se oxidează; M → 2-metilpropanal;

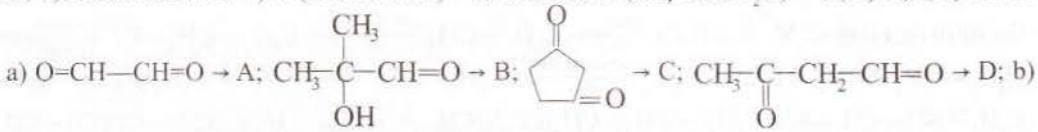
N → 2-metilpentanal; P → 2-metil-3-pentanonă; R → 2-etilbutanal; c) L și M, N, O și P izomeri de poziție, N, O sau P cu R izomeri de catenă. **10.10.** a: propan; b: 1-cloropropan; c: 2-cloropropan; d: propenă; e: 1-propanol; f: 2-propanol; g: $CH_3—(CH_2)_2—OK$; h: izopropil-propil-eter; i: nitrat de propil; j: propanoat de propil; k: propanal; l: acid propanoic; m: $(CH_3—CH(CH_3)O)_2Mg$; n: acetat de izopropil; o: anhidridă acetică; p: propanonă; q: acid acetic. **10.11.** a) A: 1,2-propandiaol; B: 1,4-ciclohexandiol; C: 2,3-dimetil-3-buten-2-ol; D: 2-metil-1,2-propandiol; b) $CH_3—CH=CH_2$



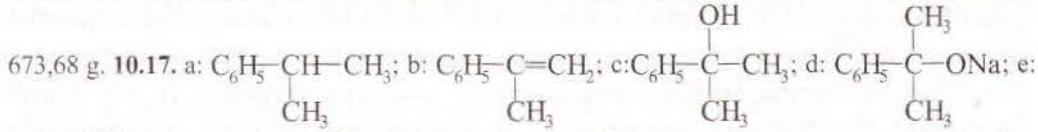


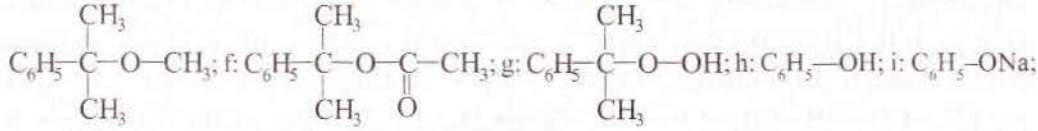


C; 0,6 moli D. **10.12.** a) A (deshidratare) → α-metilstiren (adiție de H_2O) → B; b) A,A,C; **10.13.**



184 g; c) 4 moli; d) A, B, oxidare cu soluție neutră de $KMnO_4$. **10.14.** a) C_4H_8O; b) (R)- și (S)-3-buten-2-ol; 3-buten-1-ol; cis- și trans-2-buten-1-ol; 2-metil-1-propenol; c) A: 3-buten-2-ol; d) B: 3-buten-1-ol; e) 294 g soluție $K_2Cr_2O_7$, 221,2 g soluție $KMnO_4$; f) izomeri de poziție. **10.15.** a) a: CO; b: H_2; c: CH_3OH; b) 210 kg. **10.16.** a) a: naftalină; b: acid 1-naftalensulfonic; c: 1-naftalenolat de Na; d: etil-1-naftil-eter; e: acetat de 1-naftil; f: acid 4-hidroxi-1-naftalensulfonic; b)



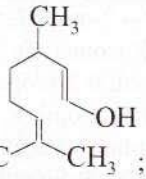


j: $C_6H_5—O—CH_3$; k: $CH_3COOC_6H_5$; l: 2,4,6-trinitrofenol; m: $C_6H_2(NO_2)_3ONa$; n: CH_3COOH;

o: ciclohexanol; p: ciclohexenă. **10.18.** A: HO— —CH_2OH; a: NaO— —CH_2ONa; b:

CH_3O— —CH_2OCH_3; c: NaO— —CH_2OH; d: CH_3–CO–O——CH_2–O–CO–CH_3;

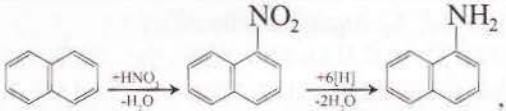
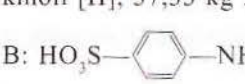
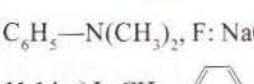
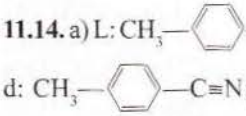
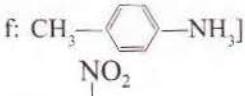
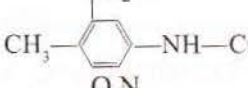
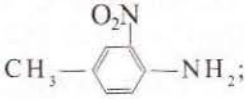
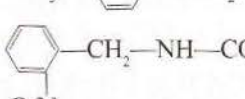
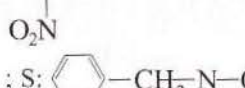
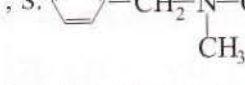
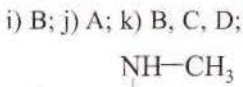
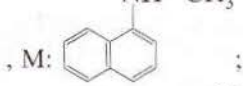
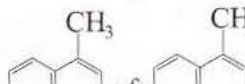
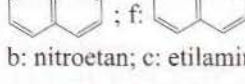
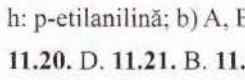
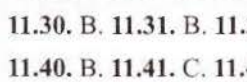
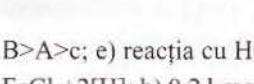
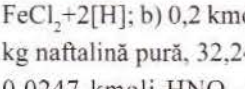
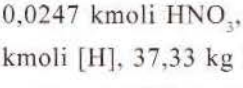
e: HO——CH_2–OH; f: HO——CH_2–OH. **10.19.** a) 80%; b) 82 m^3. **10.20.** b nu este

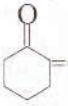
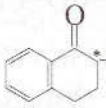
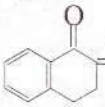
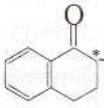


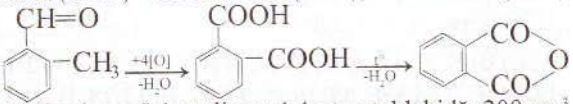
posibilă. **10.21.** Reacții posibile: a, b, f, g, h, i. **10.22.** a) H_3C CH_3 ; b) 3,6 L. **10.23.** a) B; b) A, D; c) A, B; d) B, C; e) B, C, D; f) A, B, C, D. **10.24.** B. **10.25.** A. **10.26.** C. **10.27.** A. **10.28.** E. **10.29.** D. **10.30.** D. **10.31.** A. **10.32.** B. **10.33.** C. **10.34.** E. **10.35.** D. **10.36.** B. **10.37.** E. **10.38.** B. **10.39.** A. **10.40.** B. **10.41.** D. **10.42.** D. **10.43.** E. **10.44.** A. **10.45.** E. **10.46.** D. **10.47.** C. **10.48.** D. **10.49.** B. **10.50.** B. **10.51.** C. **10.52.** E. **10.53.** A. **10.54.** B. **10.55.** E. **10.56.** B. **10.57.** D. **10.58.** E. **10.59.** C. **10.60.** A. **10.61.** D. **10.62.** B. **10.63.** B. **10.64.** D. **10.65.** A. **10.66.** E.

Capitolul 11. Amine și nitroderivați

11.1. a) $C_6H_8N_2$; b) $C_{11}H_{11}N$; c) $C_2H_8N_2$; d) $C_{10}H_{14}N_2$; e) $C_4H_{11}N$; f) $C_7H_5N_3O_6$; g) $C_6H_4N_2O_4$. **11.2.** A: 3-pentanamină; B: N-etil-izopropilamină; C: trietilamină; D: 2-metil-2-butanamină; E: 3-metil-1-butanamină; F: (3R,2S)-3-metil-2-pentanamină; G: (3S,2R)-3-metil-2-pentanamină; H: (3S,2S)-3-metil-2-pentanamină; A și B (izomeri de compensație), A și D (izomeri de catenă); D și E (izomeri de poziție); F și G (enantiomeri), F și H (diastereoizomeri). **11.3.** a) $C_4H_{11}N$; b) 6 izomeri; d) N,N-dimetiletilamină; alchilare repetată, e) N-metilpropilamină și N-metilizopropilamină, baze mai tari. **11.4.** a) C_7H_9N; b) 5 izomeri; d) $C_6H_5—CH_2—NH_2$; e) $C_6H_5—NH—CH_3$; f) 577,8 g. **11.5.** a) $C_7H_7NO_2$; b) 4 izomeri de poziție; c) fenilnitrometan, o-, m-, p-nitrotoluen; d) fenilnitrometan; $C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{(AlCl_3)} C_6H_5—CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} C_6H_5—CH_2—Cl \xrightarrow[-AgCl]{+AgNO_2} C_6H_5—CH_2—NO_2$. **11.7.** a) $C_6H_6 \xrightarrow[-H_2O]{+HNO_3(H_2SO_4)} C_6H_5—NO_2 \xrightarrow[-2H_2O]{+6H^+,6e^-(Fe+HCl)} C_6H_5—NH_2 \xrightarrow[-HI]{+CH_3I} C_6H_5—NH—CH_3 \xrightarrow{+HCl} C_6H_5—N^+H_2—CH_3]Cl$; b) $CH_3—CH=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3—CH(Cl)—CH_3 \xrightarrow[-AgCl]{+AgNO_2} CH_3—CH(NO_2)—CH_3$; c) $C_6H_6 \xrightarrow[-HCl]{+CH_3Cl(AlCl_3)} C_6H_5—CH_3 \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(lumină)} C_6H_5—CH_2—Cl \xrightarrow[-HCl]{+CH_3—NH_2} C_6H_5—CH_2—NH—CH_3$. **11.8.** a) X: 1,3-benzendiamină; b) $C_6H_8N_2$; C_3H_4N; c) terțiari; d) 1080 g; e) 47,23 kg. **11.9.** a) $C_5H_{13}N$, $(C_5H_{13}N)_n$, 12-5n=33+13n+14n; b) A: 1-pentanamină, B: 2-pentanamină, C: 3-pentanamină, D: 2-metil-1-butanamină, E: 2-metil-2-butanamină, F: 3-metil-2-butanamină, G: 3-metil-1-butanamină, H: 2,2-dimetil-1-propanamină, I: N-metil-butilamină, J: N-metil-sec-butilamină, K: N-metil-izobutilamină, L: N-metil-terț-butilamină, M: N-etil-propilamină, N: N-etil-izopropilamină, O: N,N-dimetil-propilamină, P: N,N-dimetil-izopropilamină, Q: N-etil-N-metil-etilamină; c) amine terțiare: O, P, Q; d) H, $CH_3C(CH_3)_2C\equiv N + 6[H] \rightarrow CH_3—C(CH_3)_2—CH_2—NH_2$; e) M și N, alchilarea NH_3 în etape; f) $CH_3—C(CH_3)_2—CONH_2 \xrightarrow[-H_2O]{+2H_2(cat.)}$ H; $CH_3—CH_2—CO—NH—CH_2—CH_3$ sau $CH_3—CO—NH—CH_2—CH_2—CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+2H_2(cat.)}$ M, $CH_3—CO—NH—CH(CH_3)_2 \xrightarrow[-H_2O]{+2H_2(cat.)}$ N. **11.10.** a) C_3H_9N; b) amine primare și secundare, A: propilamină, B: izopropilamină, C: N-metil-etilamină, crește bazicitatea în ordinea: A<B<C; c) amine primare: A și B, $CH_3—CH_2—C\equiv N \xrightarrow{red}$ A, $CH_3—CH_2—CH_2—NO_2 \xrightarrow{red}$ A, $CH_3—CH(NO_2)—CH_3 \xrightarrow{red}$ B; d) amina secundară: C, $CH_3—CH_2—NH_2 + CH_3I \dashrightarrow C$, $CH_3—NH_2 + CH_3—CH_2I \dashrightarrow C$. **11.11.** a) a: 2-cloropropan, b: 2-metilpropanonitril, c: N-izobutilacetamidă, d: clorură de etil - izobutil - metilamoniu, e: 2-nitropropan; b) A: izobutilamina, B: N-etil-izobutilamină, C: N-etil-N-metil-izobutilamină, D: izopropilamină; c) (1) reducerea nitrililor: $+2H_2$/Ni sau $4H^+$, $4e^-$(Na+C_2H_5OH), (2) reducerea amidelor: $+2H_2$/Cu-Cr-oxid, (3) reducerea nitroderivaților: $+3H_2$/Ni sau $+6H^+$,$6e^-$ (Fe+HCl); d) B (amină alifatică secundară),

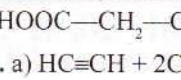
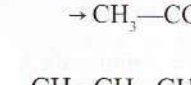
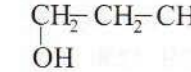
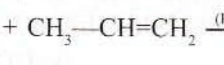
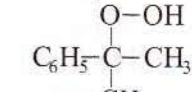
B>A>c; e) reacția cu HCl. **11.12.** a)  , $Fe+2HCl \rightarrow FeCl_2+2[H]$; b) 0,2 kmoli 1-naftilamină; 0,222 kmoli 1-nitronaftalină; 0,247 kmoli naftalină, 31,6 kg naftalină pură, 32,24 kg naftalină impură; c) 0,247 kmoli naftalină, 0,247 kmoli HNO_3, exces 0,0247 kmoli HNO_3, m_d=17,11 kg, m_s=21,728 kg, 0,222 kmoli 1-nitronaftalină, 0,222x6 kmoli [H], 37,33 kg Fe, 3,733 kg Fe exces, 41,06 kg Fe. **11.13.** a) A: $C_6H_5—N^+H_3HSO_4^-$, B:  , C:  , D:  , E: $C_6H_5—N(CH_3)_2$, F: ; b)  ; c) 22,07kg. **11.14.** a) L:  ; a:  ; b:  ; c:  ; d:  ; M:  ; e:  ; f:  ; N:  ; g:  ; h:  ; O: ; i: ; P: ; Q: ; j:  ; k:  ; l:  , R: ; S: ; b) A, B, C, D; c) A, B, D; d) A, C; e) B, D; f) B; g) B, D; h) A, C; i) B; j) A; k) B, C, D; l) A, B, C, D; m) A, C; n) D; o) B. **11.15.** a) a: ; L: , M: ; b: , c: ; d: ; e: ; f: ; N: b) C; c) B, D; d) D; e) A. **11.16.** a) a: cloroetan; b: nitroetan; c: etilamină; d: etilbenzen; e: o-nitroetilbenzen; g: o-etilanilină; f: p-nitroetilbenzen; h: p-etilanilină; b) A, B; c) A, B; d) B; e) A, C; f) B, C; g) A, B; h) C. **11.17.** B. **11.18.** E. **11.19.** C. **11.20.** D. **11.21.** B. **11.22.** E. **11.23.** C. **11.24.** C. **11.25.** D. **11.26.** E. **11.27.** B. **11.28.** E. **11.29.** C. **11.30.** B. **11.31.** B. **11.32.** C. **11.33.** A. **11.34.** C. **11.35.** D. **11.36.** E. **11.37.** A. **11.38.** B. **11.39.** C. **11.40.** B. **11.41.** C. **11.42.** E. **11.43.** D. **11.44.** B. **11.45.** E. **11.46.** E. **11.47.** E. **11.48.** A.

12.1. a) C_4H_8O; b) C_3H_6O; c) $C_6H_{10}O_2$; d) $C_5H_{10}O$; e) $C_9H_{10}O$. **12.2.** a) 3,3-dimetilbutanonă; b) 500 g; c) 3,3-dimetilbutanal, 2,2-dimetilbutanal. **12.3.** a) $C_9H_8O_2$; O=CH–C$_6$H$_4$–CO–CH$_3$; b) 1:2:1; c) 21,62% O; d) 44,4 g. **12.4.** a) $C_{13}H_{10}O$; difenilcetonă; o-, m-, p-fenilbenzaldehidă; b) 78g. **12.6.** a) a: $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$; b: $CH_3-CH_2-CO-CH_3$; c: $CH_3-CH_2-\overset{*}{C}(CH_3)(OH)-CN$; d: $CH_3-CH_2-\overset{*}{C}(CH_3)(OH)-COOH$; e: $CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$ (izomeri geometrici); b) a: $CH_3-\underset{OH}{CH}-CH_3$; b: $CH_3-CO-CH_3$; c: $CH_3-\underset{OH}{C}(CH_3)-CH_2-\underset{O}{C}-CH_3$; d: $CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH-\underset{O}{C}-CH_3$; e: $CH_3-\underset{CH_3}{C}=CH-\overset{*}{C}H(OH)-CH_3$; c) a: $C_6H_5-CO-CH_2-CH_3$; b: $C_6H_5-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-CH_3$; c: $C_6H_5-\overset{*}{C}H(ONa)-CH_2-CH_3$; d: $C_6H_5-\overset{*}{C}H(O-CH_3)-CH_2-CH_3$; d) a: $C_6H_5-CO-C_6H_5$; b: $C_6H_5-\underset{C_6H_5}{C}=C(CH_3)-CH=O$; c: $C_6H_5-\underset{C_6H_5}{C}=C(CH_3)-COOH$; d: $C_6H_5-\underset{C_6H_5}{C}=C(CH_3)-COOCH_3$; e) a: $(CH_3)_3C-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-CH=O$; b: $(CH_3)_3C-CH=CH-CH=O$ (izomeri geometrici); c: $(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-CH=O$; d: $(CH_3)_3C-CH_2-CH_2-COOH$; f) a: $HO-CH_2-C(CH_3)_2-CH=O$; b: $HO-CH_2-C(CH_3)_2-\overset{*}{C}H(OH)-CN$; c: $HO-CH_2-C(CH_3)_2-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-NH_2$; g) a: $(CH_3)_3C-CO-CH=CH-C_6H_5$ (izomeri geometrici); b: $(CH_3)_3C-COCH_3$; c: C_6H_5COOH; h) a:  ; b: 2,6-dibenzilidenciclohexan-1-onă; c: ; i) a:  ; b:  ; c:  ; j) a: $CH_3-CO-CH_2-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_2-CO-CH_3$; b: (izomeri geometrici) $CH_3-CO-CH=CH-CH=CH-CO-CH_3$; c: $CH_3-\overset{*}{C}H(OH)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\overset{*}{C}H(OH)-CH_3$; d: $CH_3-\underset{O}{C}-(CH_2)_4-\underset{O}{C}-CH_3$ e: $HO-N=\underset{CH_3}{C}-(CH_2)_4-\underset{CH_3}{C}=N-OH$; k) a: $CH_3-CO-CO-CH_3$;

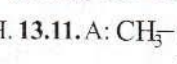
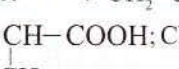
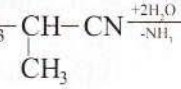
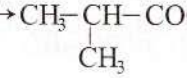
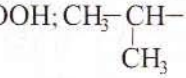
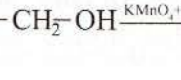
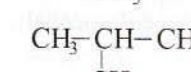
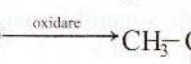
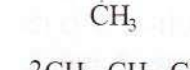
b: $C_6H_5-NH-N=\underset{\underset{H_3C}{|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=N-NH-C_6H_5$. **12.7.** a) 1 mol B depune 4 moli Ag ⇒ o moleculă B conține 2 grupe —CH=O; B: O=CH—CH_2—CH=O; 1 mol A depune 2 moli Ag ⇒ o moleculă A conține o grupă —CH=O; 1 mol de A sau B adiționează 2 moli H_2; A: CH_3—CO—CH=O; b) E: CH_3—CCl_2—$CHCl_2$; F: Cl_2CH—CH_2—$CHCl_2$; c) C_6H_5—CH=CH—CO—COOH. **12.8.** a) A': $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH=O$; B': $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-C_6H_5$; C': $\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}$; b) A': propanonă (C.M.)+etandial (C.C.); B': butanonă (C.M.)+benzaldehidă (C.C.); C': metanal (C.C.) +propanonă (C.M.); c) A'; d) 3400g. **12.9.** a)  ; b) 73,51%; c) 1 m^3; d) 36,75 kg. **12.10.** a) 21,6 g Ag ⇒ 0,1 moli sau 4,4 g acetaldehidă; 200 cm^3 soluție $KMnO_4$ 1 M ⇒ 0,2 moli $KMnO_4$ ⇒ 0,5 moli O; 0,1 moli O pentru oxidarea aldehidei și 0,4 moli O pentru oxidarea alcoolului ⇒ 0,2 moli sau 9,2 g alcool etilic; 13,92% acetaldehidă; 29,11% alcool etilic; b) 2:1:1; c) CH_3—CH=O + H_2 → CH_3—CH_2—OH, CH_3—CH_2—OH + 2[O] → CH_3—COOH + H_2O; 0,3 moli alcool etilic ⇒ 0,6 moli O ⇒ 0,24 moli $KMnO_4$ ⇒ 0,24 L soluție $KMnO_4$ 1M. **12.11.** A: butanal (NE=1 ⇒ $C_nH_{2n}O$; (14n+16):100=2:2,77 ⇒ n=4); B: butanonă; a: CH_3—$(CH_2)_2$—CH_2—OH; b: $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CN$; c: $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-COOH$ d: $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-NH_2$; e: $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-SO_3Na$; f: $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OMgI}{|}}{CH}-CH_3$; g: $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$; h: $CH_3-(CH_2)_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH}-CH=O$; i: $CH_3-(CH_2)_2-CH=\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{C}-CH=O$; j: CH_3-$(CH_2)_2$-CH=N-OH, k: CH_3—$(CH_2)_2$—COOH; l: CH_3—$(CH_2)_2$—COOH; m: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$; n: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{Cl}{|}}{C}}-CH_3$; o: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OMgI}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$; p: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$; r: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{HO}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$; s: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{H_3C}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}=C-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$; t: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_3$; x: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}=CH-C-CH_2-CH_3$; y: $CH_3-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=N-NH-C_6H_5$. **12.12.** A: C_6H_5—CO—CH_3 (cetonă cu NE=5 ⇒ $C_nH_{2n+2-10}O$, 12n + 2n - 8 + 16 = 120 ⇒ n = 8); a: C_6H_5—C≡CH; c: HCl; d: C_6H_5—CCl_2—CH_3; e: H_2O; f: C_6H_5—CHOH—CH_3; g: CH_3—COCl, h: $C_6H_5-\underset{\underset{H_3C}{|}}{C}=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-C_6H_5$.

12.13. a) pentanal; (R)-2-metilbutanal; (S)-2-metilbutanal; 3-metilbutanal;2,2-dimetilpropanal;

b) 2-pentanonă; 3-pentanonă; 3-metil-2-butanonă. **12.14.** a) A, B: CH_3—CH=CH—CH=O (2-butenal); C: CH_2=CH—CH_2—CH=O (3-butenal); D: $CH_2=CH-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (3-buten-2-onă); E: $CH_2=\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-CH=O$ (2-metil-propenal); b) A, B, C + 2H_2 → CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—OH; D + 2H_2

$\rightarrow CH_3—CH_2—CHOH—CH_3$, C + 6[O] $\rightarrow HOOC—CH_2—COOH + CO_2 + H_2O$; D, E + 5[O] $\rightarrow CH_3—CO—COOH + CO_2 + H_2O$. **12.15.** a) $HC\equiv CH + 2CH_2O \rightarrow$   $\rightarrow CH_2=CH—CH=CH_2$; b) 25 kmoli. **12.16.** a) $CH_3—C\equiv CH + H_2O$  $\rightarrow CH_3—CO—CH_3$; 23,0625 m^3 C_3H_4; b) $+ CH_3—CH=CH_2 \xrightarrow{(H^+)}$   $\rightarrow C_6H_5—OH + CH_3—CO—CH_3$, 166,38 L. **12.17.** a) A, B; b) A, C; c) A, C; d) B, C, D; e) B, C, D; f) B, C. **12.18.** C. **12.19.** D. **12.20.** B. **12.21.** A. **12.22.** D. **12.23.** B. **12.24.** C. **12.25.** E. **12.26.** A. **12.27.** E. **12.28.** B. **12.29.** A. **12.30.** C. **12.31.** D. **12.32.** D. **12.33.** A. **12.34.** E. **12.35.** C. **12.36.** B. **12.37.** E. **12.38.** D. **12.39.** A. **12.40.** A. **12.41.** E. **12.42.** B. **12.43.** E. **12.44.** B. **14.45.** C. **12.46.** A. **12.47.** E. **12.48.** D. **12.49.** E.

Capitolul 13. Compuşi carboxilici şi derivaţii lor funcţionali

13.1. a) $C_4H_8O_2$; b) $C_4H_4O_4$; c) $C_4H_6O_4$; d) $C_3H_4O_2$; e) C_3H_5OCl; f) $C_6H_{12}O_2$; g) $C_9H_{10}O_2$; h) $C_5H_6O_3$; i) $C_{11}H_9ON$; j) C_3H_3N. **13.3.** a) $C_5H_{10}O_2$; b) A: acid (S)-2-metilbutanoic; B: acid (R)-2-metilbutanoic; C: acid pentanoic; D: acid 2,2-dimetilpropanoic, E şi F: formiat de sec-butil; c) 20,4 g; d) 51 g. **13.4.** a) $HOOC—CH=CH—\overset{*}{C}H(CH_3)—COOH$; b) 4; d) 800 g; e) 45,45% C, 6,06% H; 48,48% O, f) 264 g. **13.7.** a) 12%, 2,03 M; b) $\left[H_3O^+\right] = \sqrt{k_a \cdot c}$; pH=-lg$[H_3O^+]$=2,2; c) 2,4 g; 2,24 L; d) 80 g. **13.8.** a: $CH_3—CH_2—Cl$; b: $CH_3—CH_2—CN$; A: $CH_3—CH_2—COOH$; c: $CH_2=CH—CCl_3$; d: $CH_2=CH—COOH$; m: $CH_3—CH_2—COONa$; n: $C_6H_5—OH$; o: $CH_3—CH_2—COONH_4$; p: $CH_3—CH_2—CO—NH_2$; q: $CH_3—CH_2—CH_2—NH_2$; r: $CH_3—CH_2—NH_2$; s: $CH_3—CH_2—CO—Cl$; t: $(CH_3—CH_2—CO)_2O$; x: $CH_3—CH_2—CO—O—C_6H_5$; y: $CH_3—CH_2—CO—NH—CH_2—CH_3$; z: $CH_3—CH_2—CO—O—CH_3$. **13.9.** a: $C_6H_5—CCl_3$; A: $C_6H_5—COOH$; b: $C_6H_5—COOK$; c: $C_6H_5—COONH_4$; d: $C_6H_5—CO—NH_2$; e: $C_6H_5—CN$; f: $C_6H_5—CH_2—NH_2$; g: $C_6H_5—NH_2$; h: $C_6H_5—CO—Cl$; i: $C_6H_5—CO—C_6H_5$; j: $C_6H_5—CO—NH—C_6H_5$; k: $(C_6H_5—CO)_2O$; l: $C_6H_5—COOCH_3$; m: $CH_3—OH$; n: $C_6H_5—COOC_6H_5$; o: $C_6H_5—OK$. **13.10.** a) A: $CH_3—CH_2—COOH$; B: $CH_3—COOCH_3$; C: $HCOOCH_2—CH_3$; D: $CH_3—CH(OH)—CHO$; E: $CH_3—CO—CH_2—OH$; F: $HO—CH_2—CH_2—CHO$; b) $CH_2=CH_2 \xrightarrow{+HCl} CH_3—CH_2—Cl \xrightarrow[-NaCl]{+NaCN} CH_3—CH_2—CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} CH_3—CH_2—COOH$; $HC\equiv CH \xrightarrow{+HCN} CH_2=CH—CN \xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O} CH_2=CH—COOH \xrightarrow{+H_2(Ni)} CH_3—CH_2—COOH$. **13.11.** A:  $CH_2=CH—CH_3 \xrightarrow{+HCl}$  $\xrightarrow[-NaCl]{+NaCN}$ $\xrightarrow[-NH_3]{+2H_2O}$    $\xrightarrow{KMnO_4+H_2SO_4}$   $\xrightarrow{oxidare}$  $\xrightarrow{KMnO_4+H_2SO_4}$ 2  . **13.12.** a) X: $CH_3—C_6H_4—CO—NH_2$; a: $CH_3—C_6H_4—COOH$; b:

CH_3—C$_6$H$_4$—$COONH_4$; c: CH_3—C$_6$H$_4$—$COOCH_3$; d: $(CH_3$—C$_6$H$_4$—$CO)_2O$; l: CH_3—C$_6$H$_4$—COCl;

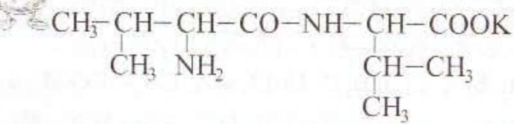
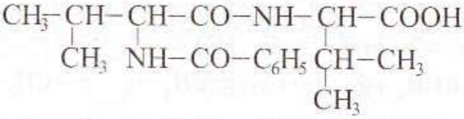
f: CH_3—C$_6$H$_4$—CN; g: CH_3—C$_6$H$_4$—CH_2—NH_2; b) A, C; b) B, D. **13.13.** a) A: CH_3—COOH; a: CH_3–$COONH_4$; X: CH_3–CO–NH_2; B: CH_3–CO–Cl; b: CH_3–CH_2–NH_2; Y: CH_3–CO–NH–CH_2–CH_3; c: CH_3—CH_2—NH—CH_2—CH_3; Z: CH_3—CO—$N(C_2H_5)_2$; d: $(C_2H_5)_3N$; b) C, E; c) B; d) A, C. **13.14.** A: CH_3—CH_2—NH—CH_3; B: $(CH_3$—$CO)_2O$; C: $CH_3-CO-N(CH_3)-CH_2-CH_3$; D: CH_3—COOH; a) D; b) A, C; c) A; d) B. **13.15.** a) A: C$_6$H$_5$—COOH; X: C$_6$H$_5$—COO—CH_2—CH_3; B: C$_6$H$_5$—COCl; C: $(C_6H_5$—$CO)_2O$; D: C$_6$H$_5$—COONa; E: C$_6$H$_5$—CO—NH_2; F: C$_6$H$_5$—$COOCH_3$; b) A, B, C; c) B; d) D. **13.16.** a) A: C$_6$H$_5$—COOH; X: C$_6$H$_5$—COCl; B: C$_6$H$_5$—$CONH_2$; C: C$_6$H$_5$–CO–NH–CH_3; D: C$_6$H$_5$–CO–$N(CH_3)_2$; E: C$_6$H$_5$—$COOCH_3$; F: CH_3ONa; G: C$_6$H$_5$—$COOC_6H_5$; H: C_6H_5ONa; b) A, B, D; c) A; d) B, C, D; e) A, C, D. **13.17.** a) A: HOOC—$(CH_2)_2$—COOH; B: anhidridă succinică; C: HOOC—$(CH_2)_2$—$COOCH_3$; D: CH_3OOC—$(CH_2)_2$—$COOCH_3$; E: $(CH_3$—CH_2—$CO)_2O$; F: CH_3—CH_2—COOH; G: CH_3—CH_2—CO—NH_2; H: CH_3—CH_2—CO—NH—CH_3; I: CH_3—CH_2—$COOC_6H_5$; b) C, D; c) B, C. **13.18.** a) a: C$_6$H$_5$—CH_3; b: C$_6$H$_5$—CH_2Cl; X: C$_6$H$_5$—CH_3—CN; c) C$_6$H$_5$—CH_2—CH_2—NH_2; d) C$_6$H$_5$—NO_2; e: C$_6$H$_5$—NH_2; f: C$_6$H$_5$—N≡N]Cl; Y: C$_6$H$_5$—CN; g: C$_6$H$_5$—COOH; b) B, C; c) B, D; d) A, B. **13.19.** C. **13.20.** B. **13.21.** D. **13.22.** B. **13.23.** A. **13.24.** C. **13.25.** D. **13.26.** C. **13.27.** B. **13.28.** A. **13.29.** E. **13.30.** A. **13.31.** B. **13.32.** D. **13.33.** E. **13.34.** C. **13.35.** A. **13.36.** E. **13.37.** C. **13.38.** B. **13.39.** D. **13.40.** C. **13.41.** C. **13.42.** C. **13.43.** C. **13.44.** B. **13.45.** C. **13.46.** A. **13.47.** E. **13.48.** A. **13.49.** B. **13.50.** E. **13.51.** D. **13.52.** A. **13.53.** B. **13.54.** A. **13.55.** B. **13.56.** B. **13.57.** E. **13.58.** E.

Capitolul 14. Grăsimi și acizi grași

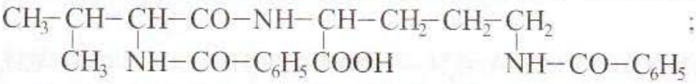
14.1. a) $C_{51}H_{98}O_6$; b) $C_{18}H_{36}O_2$; c) $C_{22}H_{32}O_2$; d) $C_{51}H_{94}O_6$. **14.2.** a) A: 1,3-dipalmitil-2-miristil-glicerol; B: 1-stearil-2-oleil-3-palmitil-glicerol; C: 1-linoleil-2-palmitoleil-3-stearil-glicerol; D: 1,3-dioleil-2-palmitil-glicerol; b) B, C; c) 4; d) NE_A=3; NE_C=6; f) 154 mg; g) 160 g; h) 3 moli; 2586 g; i) 59,2 g. **14.3.** a) 1,3-distearil-2-linoleil-glicerol; b) 182,8 kg; c) 2L; d) 4,48 m^3. **14.4.** a) 1,3-dioleil-2-stearil-glicerol; b) 189,61; c) 20 mL. **14.5.** a) A, C; b) A, B, C, D; c) A; d) D; e) A, C, D; f) B, C, D. **14.6.** C. **14.7.** D. **14.8.** A. **14.9.** B. **14.10.** E. **14.11.** C. **14.12.** A. **14.13.** A. **14.14.** C. **14.15.** B. **14.16.** E. **14.17.** C. **14.18.** A. **14.19.** B. **14.20.** C. **14.21.** E. **14.22.** C. **14.23.** A.

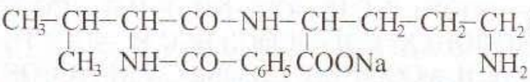
Capitolul 15. Aminoacizi și proteine

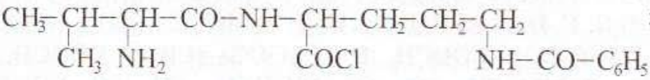
15.1. a) $C_6H_{14}O_2N_2$; b) $C_9H_{11}NO_2$; c) $C_4H_8O_3N_2$; d) $C_4H_7O_4N$; e) $C_{10}H_{19}O_4N_3$. **15.2.** a) treonină, glicină, fenilalanină, leucină; b) 40,33% O; d) $(CH_3)_2CH$—CH_2—$CH(NH_3^-)$—COO^-; e) 2,76g; f) B: Gli-Gli. **15.3.** A: $CH_3-CH(CH_3)-CH(OH)-CN$; B: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-CN$; C: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH$; D: $CH_3-CH(CH_3)-CH(\overset{+}{N}H_3)-COO^-$; E: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOK$; F: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_3Cl)-COOH$; G: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COCl$; H: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH-CH_3)-COOH$; I: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH-CO-CH_3)-COOH$; M: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-CO-NH-CH(CH(CH_3)_2)-COOH$; N: $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH-CH_3)-CO-NH-CH(CH(CH_3)_2)-COOH$; O:

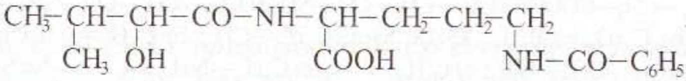
 P: 

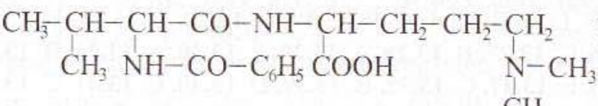
b) 11,965%; 12,963%. **15.4.** a) A: CH_3—COOH; B: $ClCH_2$—COOH; C: H_2N—CH_2—COOH; b) Gli-Gli-Gli; c) Gli-Gli-Ala sau Ala-Gli-Gli sau Gli-Ala-Gli; 41,379% C, 6,403% H, 20,689% N, 31,527% O; d) Ala-Ala-Ala-Gli, Gli-Ala-Ala-Ala, Ala-Gli-Ala-Ala, Ala-Ala-Gli-Ala. **15.5.** a:

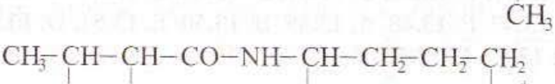
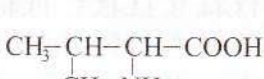


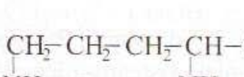
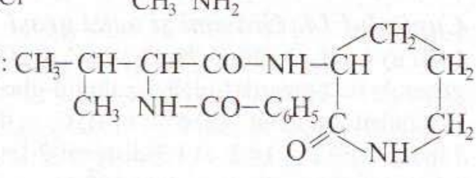
b: 

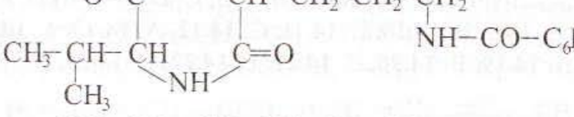
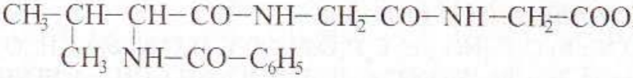
c: 

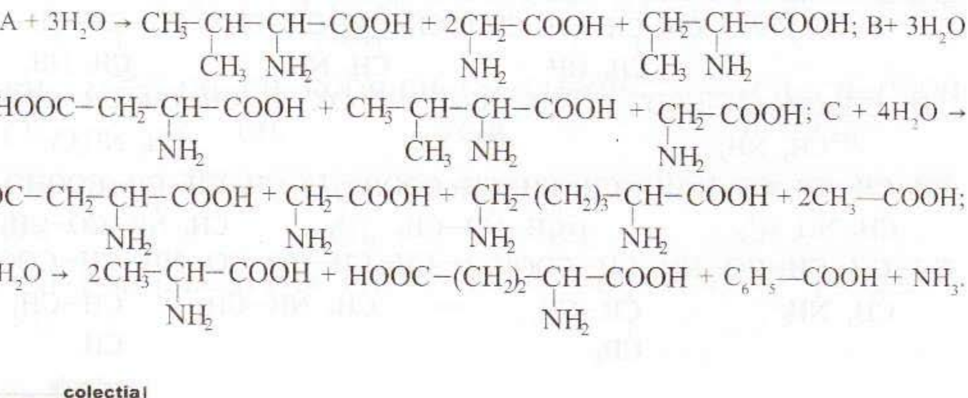
d: 

e: 

f:  ; g: 

h:  ; i: C_6H_5—COOH; j: 

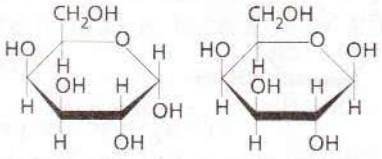
; k:  . **15.6.** acid monoaminomonocarboxilic saturat: $C_nH_{2n+1}NO_2$;  ; 18,18% N.

15.7. 

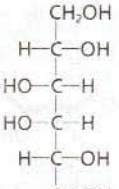
15.8. A: Or-Ala, B. Ser-Asp, C: Gli-Ser, D: $CH_2-CO-NH-\underset{\displaystyle NH-CO-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$, E: $\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH_2}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH-CO-C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CO-NH-CH_2-COOH$, F: Ala-Gli-Ser-Gli-Asp. **15.9.** De exemplu: A: Lis-Ser-Ala; B: Lis-Ser; C: Ser-Ala-Gli; D: Lis-Lis. **15.10.** A, B, E, F. **15.11.** B. **15.12.** B. **15.13.** B. **15.14.** D. **15.15.** D. **15.16.** A. **15.17.** C. **15.18.** B. **15.19.** C. **15.20.** A. **15.21.** B. **15.22.** A. **15.23.** B. **15.24.** C. **15.25.** C. **15.26.** B. **15.27.** C. **15.28.** B. **15.29.** D. **15.30.** C. **15.31.** C. **15.32.** D. **15.33.** A. **15.34.** E. **15.35.** D. **15.36.** B. **15.37.** A. **15.38.** C. **15.39.** E. **15.40.** E. **15.41.** D. **15.42.** E. **15.43.** A. **15.44.** B. **15.45.** D. **15.46.** A. **15.47.** C.

Capitolul 16. Zaharide

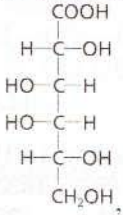
16.1. a) $C_5H_{10}O_5$. **16.2.** D-glucoză. **16.3.** vezi tabelul 16.1. **16.4.** a) 40% C, 6,66% H, 53,33% O; b)


α-D-galactopiranoză

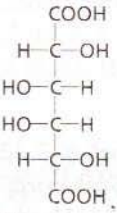
β-D-galactopiranoză



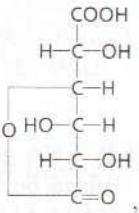
; b) A:



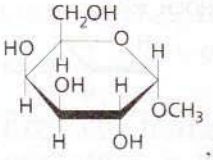
, B:



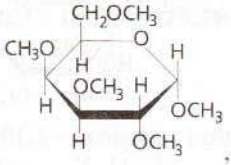
, C:



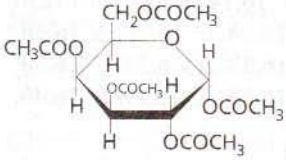
, D:



, E:

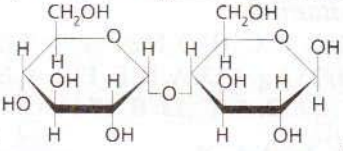


, F:

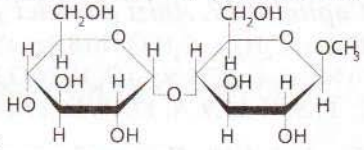


, G:

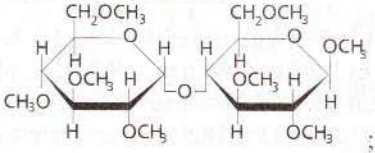
; c) Compușii organici A și C sunt mezoforme și nu rotesc planul luminii polarizate. **16.6.** β-maltoză:



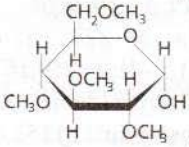
; A:



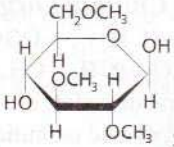
; B:



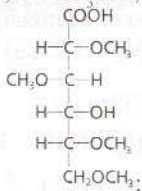
; C:



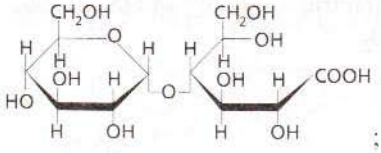
; D:



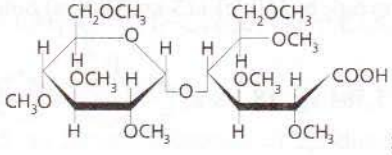
; E: CH_3OH; F:



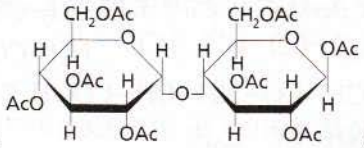
; G:



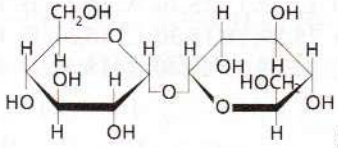
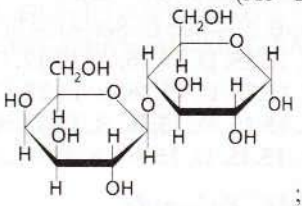
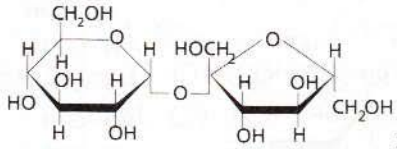
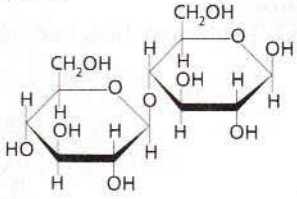
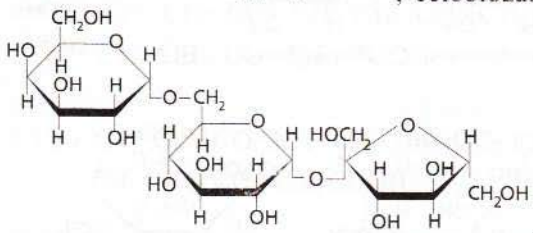
; H:



; I:



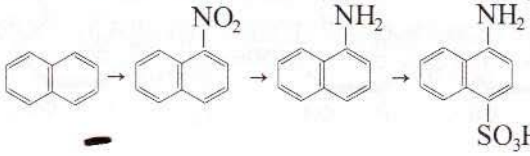
α-D-glucopiranoză; J: β-D-glucopiranoză; K: (Ac=CH_3–CO–).

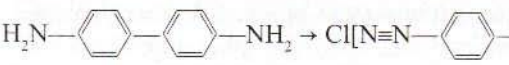
16.7. trehaloză:  ; lactoză:  ; zaharoză:  ; celobioză:  . **16.8.** rafinoza:  . **16.9.** 3,6% glucoză şi 3,42% zahăr. **16.10.** fructoză : zaharoză = 3:10. **16.11.** a) 102,6g; 33,33% maltoză, 66,66% zaharoză; b) 109,2g. **16.12.** a) $X_{glucoză}$=5/111, $X_{fructoză}$=1/111, $X_{apă}$=105/111; b) 80%. **16.13.** M=97218. **16.14.** a) 625 g; b) 1250 g; c) 8,88%. **16.15.** a) B, b) D; c) C; d) B; e) A. **16.16.** B, C, F. **16.17.** D. **16.18.** C. **16.19.** A. **16.20.** B. **16.21.** B. **16.22.** A. **16.23.** B. **16.24.** C. **16.25.** C. **16.26.** B. **16.27.** D. **16.28.** A. **16.29.** C. **16.30.** C. **16.31.** D. **16.32.** A. **16.33.** B. **16.34.** D. **16.35.** C. **16.36.** C. **16.37.** B. **16.38.** A. **16.39.** B. **16.40.** E. **16.41.** D. **16.42.** E. **16.43.** E. **16.44.** B. **16.45.** B.

Capitolul 17. Acizi nucleici şi vitamine

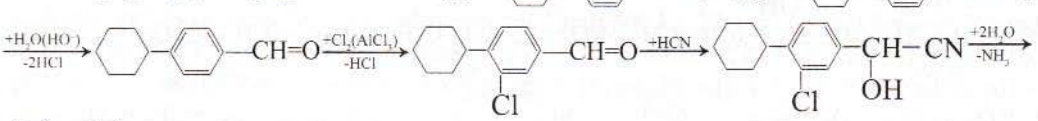
17.1. a) $C_6H_8O_6$, $C_3H_4O_3$; b) 8,8g ; c) 8,28%, d) $C_{27}H_{44}O$, NE=6; e) $361,32 \cdot 10^{21}$. **17.2.** a) $C_{10}H_{14}N_2O_5$; b) NE=5, 11,57% N; c) $C_{10}H_{15}N_2O_8P$; d) 25,6 g. **17.3.** A, B, E. **17.4.** A, B, D. **17.5.** D. **17.6.** D. **17.7.** C. **17.8.** C. **17.9.** A. **17.10.** D. **17.11.** C. **17.12.** A. **17.13.** B. **17.14.** C. **17.15.** B. **17.16.** D.

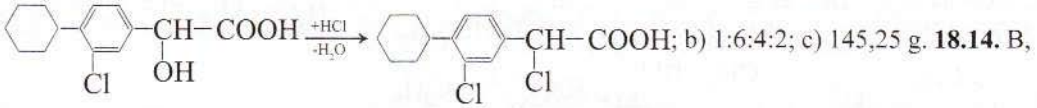
Capitolul 18. Compuşi organici de sinteză

18.1. a) $CH_3—(CH_2)_{17}—OSO_3Na$; b) 2232 g; c) 1587,5 kg; d) 1240 kg. **18.2.** a) $CH_3—(CH_2)_{15}—O—(CH_2—CH_2—O)_{10}—H$; b) 259,16 kg; c) 176 kg; d) 89,6 m^3. **18.3.** a) A: oleat de sodiu; B: stearat de sodiu; b) 3 trigliceride (dublele legături din acidul oleic au configuraţie cis); c) 405,6 kg. **18.4.** a) acid palmitic, tripalmitină; b) 153,6 g; c) 393,83 kg. **18.5.** a) a: acid tereftalic; b: oxid de etenă; c: 1,2-etandiol; d: PET; b) 768 kg; c) 20. **18.6.** a) M=21470; b) 266,6 kg; c) 12,38%. **18.7.** a) nailon 6,6; b) 110; c) 113 kg. **18.8.** a) poliacrilonitril; b) 420 m^3; 140 m^3; c) 700; d) $48,176 \cdot 10^{21}$. **18.9.** 5,584 kg. **18.10.** a)  (b);



12,88%; c) $108,396 \cdot 10^{21}$; d) 13,37% N; e) 13:3. **18.11.** b) 180000; c) 6; d) 810mg. **18.12.** a) 105,7 kg; b) $18,066 \cdot 10^{23}$; c) 96:9:14:32. **18.13.** a) $C_6H_6 + CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{(AlCl_3)} C_6H_5—CH_3$ (a); $C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{(Ni)} C_6H_{12} \xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(hv)} C_6H_{11}Cl$ (b); a+b



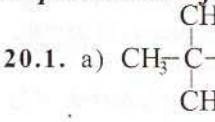
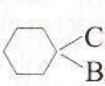
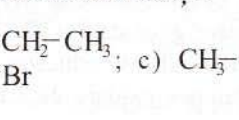
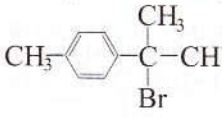
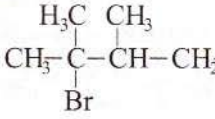
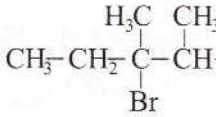
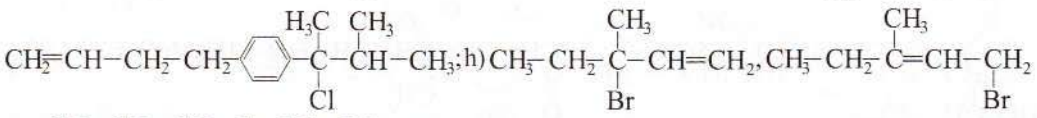
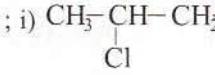
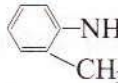
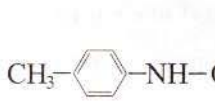
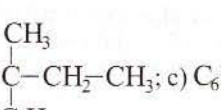
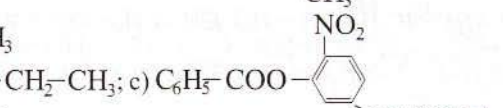


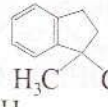
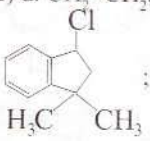
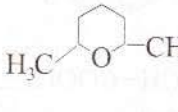
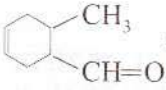
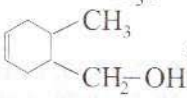
; b) 1:6:4:2; c) 145,25 g. **18.14.** B, C, D. **18.15.** A, B, C, D, E. **18.16.** C, D, E, F. **18.17.** A. **18.18.** C. **18.19.** E. **18.20.** E. **18.21.** D. **18.22.** D. **18.23.** E. **18.24.** B. **18.25.** D. **18.26.** D. **18.27.** A. **18.28.** E. **18.29.** A. **18.30.** E. **18.31.** A. **18.32.** C. **18.33.** E. **18.34.** A. **18.35.** C. **18.36.** E.

Capitolul 19. Analiza structurii compușilor organici

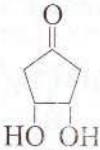
19.1. a) A: 1-propanol; B: 2-propanol; C: etil-metil-eter. **19.2.** A: alcool benzilic; B: o-crezol. **19.3.** A: butanal; B: butanonă. **19.4.** A. alcool etilic; B: propanonă. **19.5.** A: 2,2-dicloropentan. **19.6.** A: $CH_3—CH_2—COCl$. **19.7.** A: $C_6H_5—SO_3H$. **19.8.** A: etilamina. **19.9.** B, D, F. **19.10.** A, B. **19.11.** B, D. **19.12.** C. **19.13.** D. **19.14.** E. **19.15.** A. **19.16.** B. **19.17.** C. **19.18.** C. **19.19.** B. **19.20.** A. **19.21.** C.

Capitolul 20. Efecte electronice și mecanisme de reacție

20.1. a)  ; b)  ; c)  ; d)  ; e)  ; f)  ; g)  ; h) ; i)  . **20.2.** etil-terț-butil-eter, alcool terț-butilic, izobutenă. **20.3.** 1,2-diclorobutan, 1-cloro-2-etoxibutan, 1-cloro-2-butanol. **20.4.** a)  ,  ; b)  ; c)  ; . **20.5.** a) 2-metil-2-butenă; b) 2,3-dimetil-2-butenă; c) acid

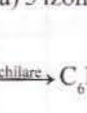
trans-2-butenoic; d) 2,3-dimetil-1-pentenă. **20.6.** a) (R)- şi (S)-1-bromo-1-feniletan, amestec racemic; b) $CH_2=CH-CH(CH_3)-O-CH_3$, amestec racemic; c) (R)-2-hexanol; d) (3S,4R)-3,4-dibromohexan, mezoformă; e) (3S,4S)-3,4-dibromohexan, (3R,4R)-3,4-dibromohexan, amestec racemic; f) $CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CN}{|}}{C}}-CH_3$, amestec racemic; g) trans-2-pentenă. **20.7.** a) a: $(C_6H_5)_2CH=C=O$; b) b: $CH_2=CH-NO_2$; c: $CH_2(Cl)-CH_2-NO_2$; c) d: CH_3-CH_2; d) e: $HO-CH_2-C\equiv C-CH_2-OH$; f: $HO-(CH_2)_4-OH$; e) g:  ; h:  ; f) i:  ; g) j:  ; k:  ; h) l:

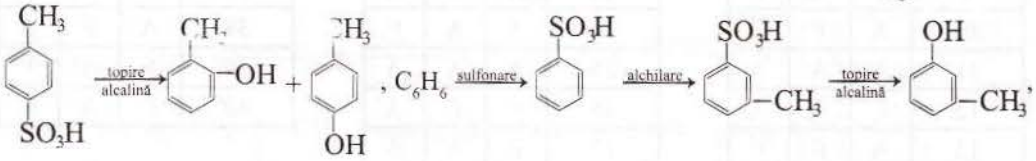
Capitolul 21. Reacţii de reducere şi reacţii de oxidare

21.1. a) $CH_2=CH-CH_2-NH_2$; b) $C_6H_5-CH=CH-CH(OH)-CH=CH-C_6H_5$; c) $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2-CH_3$; d) $C_6H_5-COOH + CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3 + H_2O$; e) $CH_2O + O=CH-CH(CH_3)-CH=O + CH_3-CO-CH_3$; f) $CH_3-COOH + HOOC-CH_2-COOH + CO_2 + H_2O$; g) $CH_3-CH(OH)-CH_2-OH + CH_3OH$; h) $2HOOC-CH_2-COOH$; i) $H_2N-(CH_2)_4-NH_2$; j) cis-1,4-hexadienă; k) $CH_3-CH(OH)-CH_2-C_6H_5$; l) $CH_3-CO-CH_2-COOH + 2CO_2 + 2H_2O$; m) $CH_3-CH_2-C_6H_4-COOH + HOOC-CH_2-COOH$. **21.2.** a) oxidare ⇒ CH_3-CH_2-COOH + reducere; b) hidrogenare ⇒ $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$ + oxidare ⇒ C_6H_5-COOH + reducere; c) oxidare ⇒ $C_6H_5-CO-CH_3$ + reducere; d) hidrogenare ⇒ tetralină + oxidare ⇒ α-tetralonă + reducere; e) hidrogenare ⇒ $CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$ + oxidare; f) oxidare ⇒ $CH_3-CO-COOH$ + reducere; g) oxidare ⇒ $HOOC-(CH_2)_3-CO-COOH$ + reducere; h) oxidare ⇒ $HOOC-C_6H_4-CO-NH-CH_3$ + reducere; i) reducere ⇒ CH_3-CH_2-CHO + oxidare; j) reducere ⇒ 1,4-dihidronaftalina + oxidare. **21.3.** a) $3CH_3-CH=CH-CH(OH)-CH_3 + 5K_2Cr_2O_7 + 20H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3-COOH + 3HOOC-CO-CH_3 + 23H_2O$; b) 3 $+ 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3$  $+ 2KOH + 2MnO_2$; c) $5CH_3-$ $-CH=CH-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-OH + 18KMnO_4 + 27H_2SO_4 \rightarrow 5HOOC-$ $-COOH + 5HOOC-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COOH + 37H_2O + 9K_2SO_4 + 18MnSO_4$; d) $CH_3-(CH_2)_{10}-CH_2-CH_2-(CH_2)_{10}-CH_3 + 5/2O_2 \rightarrow 2CH_3-(CH_2)_{10}-COOH + H_2O$; e) $O=CH-CH=O + 4Na + 4C_2H_5-OH \rightarrow HO-CH_2-CH_2-OH + 4C_2H_5-ONa$; f) O_2N- $-NO_2 + 6Fe + 12HCl \rightarrow H_2N-$ $-NH_2 + 6FeCl_2 + 4H_2O$; g) $CH_2=CH-CH=O + 2H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-OH$. **21.4.** a) 10,5L; b) 336 L; c) 285 g; d) 82 L. **21.5.** a) 731 g; 91,79%; b) 1864,4 g; 1770 g. **21.6.** a) 148,8 g; b) 1 mol cis, 0 moli trans; c) 152 g; d) 40,2 g; e) 80,64 L.

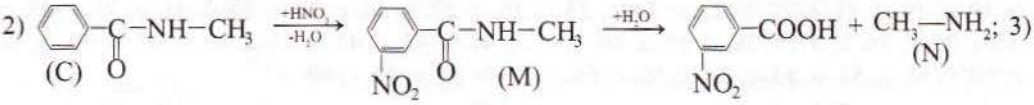
Capitolul 22. Compuși organici cu caracter acid și cu caracter bazic

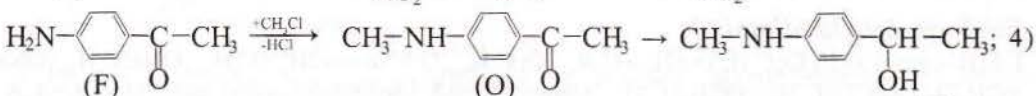
22.1. a) C_2H_2; b) 20g; c) $C_6H_5—SO_3H$; d) 63,2g; e) acid salicilic; f) 0,4 moli. **22.2.** a) A: $CH_3—CCl_2—COOH$; B: $CH_3—CH_2—COOH$; C: $CH_2Cl—CH_2—COOH$; b) a: $CH_3—CH_2—COONa$; b: $CH_3—CO—COOH$; c: $CH_3—CO—COONa$; d: $CH_3—CH(OH)—CH_2—OH$; e: $CH_3—CH(OK)—CH_2—OK$; f: $CH_2(OH)—CH_2—COOH$; g: $CH_2(ONa)—CH_2—COONa$; c) 14,8g; d) f>B. **22.3.** a) A: 2,4,6-trinitrofenol; B: p-acetilfenol; C: p-crezol; b) D: $CH_3—CH(OH)—C_6H_4—OH$; c) A (nitrare), B (acilare, $AlCl_3$); C (alchilare, $AlCl_3$); d) 500 kg. **22.4.** a) X: acid benzoic; Y: acid m-acetilbenzoic; Z: acid m-izopropilbenzoic; b) Z<X<Y; c) un ester; d) 39 g. **22.5.** a) $pk_a(A)=16$; $pk_a(B) = 3,8$; $pk_a(C) = 0,64$; $pk_a(D) = 4,87$; $pk_a(E) = 18$, $pk_a(F) = 12,4$; b) $17,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L; pH = 2,87; c) 9,6 mg; d) 1,8 g. **22.6.** X: $CH_3-CH_2-CH_2-C_6H_3(NO_2)(OH)$; Y: $O_2N—C_6H_4—(CH_2)_3—OH$; Z: $O_2N—C_6H_4—O—CH_2—CH_2—CH_3$; U: $H_2N-C_6H_3(CH_3O)-COOCH_3$. **22.7.** a) C_7H_9N; b) 5 izomeri; c) benzilamină; d) 64,2 mg. **22.8.** a) 3,7; b) 2,53; c) 10,35. **22.9.** a) E<D<A<B<C; b) E<D<C<A<B; c) E<D<C<A<B; d) C<B<E<D<A; e) D<C<E<B<A; f) D<B<E<C<A; g) C<A<E<D<B; h) A<B<C<E<D; i) D<A<B<C<E. **22.10.** a) E<A<D<B<C<; b) C<D<E<A<B; c) D<E<B<C<A; d) C<D<E<A<B; e) E<C<D<A<B. **22.11.** a) 5 izomeri; b) $C_6H_6 \xrightarrow{\text{alchilare}} C_6H_5—CH_3$

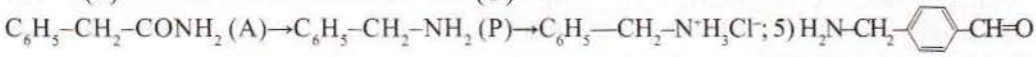
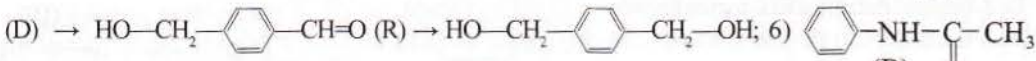
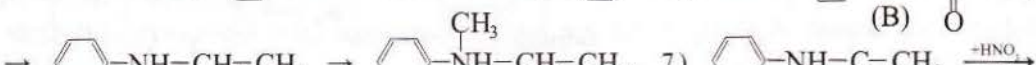
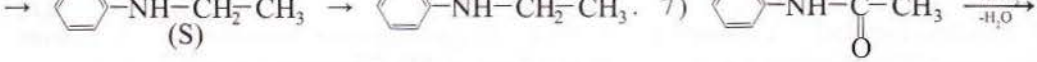
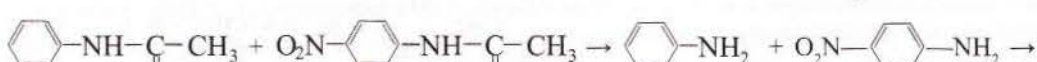
$\xrightarrow{\text{clorurare}} C_6H_5—CH_2—Cl \xrightarrow{\text{hidroliză}} C_6H_5—CH_2—OH$, $C_6H_6 \xrightarrow{\text{alchilare}} C_6H_5—CH_3 \xrightarrow{\text{sulfonare}}$  +



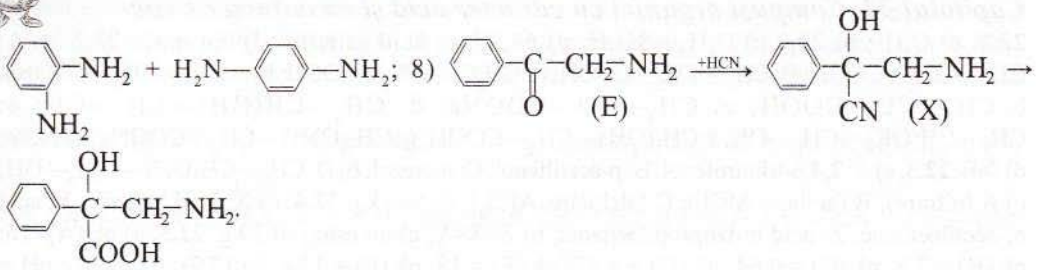
$C_6H_6 \xrightarrow{\text{sulfonare}} C_6H_5—SO_3H \xrightarrow[\text{alcalină}]{\text{topire}} C_6H_5—ONa \xrightarrow[-NaCl]{+CH_3Cl} C_6H_5—O—CH_3$; c) $C_6H_5—CH_2—OH$. **22.12.** a) C<F<D; b) 1) $C_6H_5—CH_2—CO—NH_2$ (A) → $C_6H_5—CH_2—CN$ (L) → $C_6H_5—CH_2—COOH$;

2)  (C) (M) (N); 3)

 (F) (O)

4) $C_6H_5-CH_2-CONH_2$ (A) → $C_6H_5-CH_2-NH_2$ (P) → $C_6H_5—CH_2-N^+H_3Cl^-$; 5)  (D) →  (R) →  ; 6)  (B) →  (S) → . 7)

 (T) (V) (U) (W)



Teste de tip I

Nr. item	a	b	c
1	F	F	A
2	F	F	A
3	A	F	F
4	F	F	F
5	A	F	A
6	A	A	A
7	F	F	A
8	F	A	F
9	F	A	F
10	A	F	F
11	A	A	A
12	F	A	A
13	A	F	F

14	F	A	A
15	F	A	F
16	F	F	A
17	A	F	A
18	A	F	A
19	F	A	F
20	F	A	F
21	A	F	F
22	A	A	F
23	A	F	A
24	A	A	F
25	A	A	A
26	F	F	A
27	F	A	A

28	A	A	F
29	F	A	A
30	A	A	A
31	A	A	A
32	F	A	A
33	A	F	F
34	F	A	A
35	F	A	F
36	F	F	A
37	A	F	A
38	A	F	A
39	F	A	F
40	F	A	F

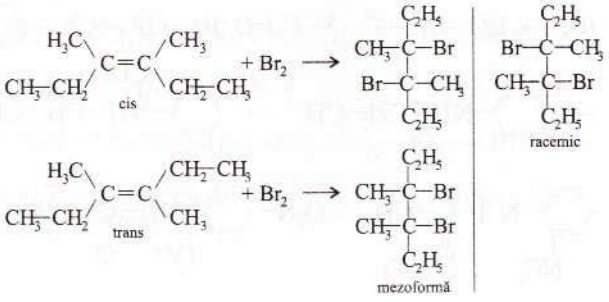
Teste de tip II

1. c; **2.** d; **3.** c; **4.** d; **5.** d; **6.** b; **7.** c; **8.** e; **9.** c; **10.** e; **11.** c; **12.** d; **13.** d; **14.** a; **15.** e; **16.** b; **17.** a; **18.** b; **19.** a; **20.** d; **21.** a; **22.** b; **23.** c; **24.** e; **25.** c; **26.** d; **27.** b; **28.** e; **29.** c; **30.** c; **31.** b; **32.** e; **33.** c; **34.** a; **35.** c; **36.** b; **37.** a; **38.** d; **39.** a; **40.** e; **41.** e; **42.** c; **43.** c; **44.** c; **45.** d; **46.** b; **47.** b; **48.** d; **49.** c; **50.** c; **51.** a; **52.** b; **53.** c; **54.** e; **55.** c; **56.** d; **57.** b; **58.** e; **59.** c; **60.** c.

Subiecte date la olimpiade

1. a) B - cetonă, $C_nH_{2n}O$; $C_nH_{2n}O + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2}O$; $C_nH_{2n+2}O + Na \rightarrow 1/2H_2 + C_nH_{2n+1}ONa$; $C_nH_{2n+1}ONa + CH_3Cl \rightarrow NaCl + C_nH_{2n+1}OCH_3$; $C_nH_{2n+1}ONa = 14n+32$. $14n+32$ ..... 16g O $\Rightarrow n = 4$. A: 3,4-dimetil-3-hexena; B: butanona; C: 2-butanol; 100 18,18
D: 2-butoxid de sodiu; E: 2-metoxibutan.

b) A are 2 izomeri de configurație.



2. a $C_4H_{10} \rightarrow a\ CH_4 + a\ C_3H_6$ $\quad 2a + 2b + 2d + e = 18$ mmoli; d = 1,5 mmoli
b $C_4H_{10} \rightarrow b\ C_2H_6 + b\ C_2H_4$ $\quad a + b + e = 8,5$ mmoli
d $C_4H_{10} \rightarrow d\ C_4H_8 + d\ H_2$ $\quad a + 2b + 4e = 23$ mmoli
e $C_4H_{10} \rightarrow e\ C_4H_{10}$ $\quad a = 4$ mmoli; b = 2,5 mmoli; e = 2 mmoli
CH_4 = 22,22%; C_2H_6 = 13,88%; C_2H_4 = 13,88%; C_3H_6 = 22,22%; C_4H_8 = 8,33%; C_4H_{10} = 11,11%; H_2 = 8,33%; 4843,75 kg etilenglicol. **3. a)** M=96 g/mol; V=15,68 L CO_2, $V_{O_2 exces}$=5L, V_{O_2}=22,4L; formula moleculară C_7H_{12}; A: 3-metil-2,4-hexadienă. **b)** 0,05 moli B; 0,16 moli $KMnO_4$; raport molar B:$KMnO_4$=5:16; atomii de carbon cedează 16 electroni. B: 2,4-dimetil-1,4-pentadienă.

4. a) Patru ecuații chimice; a moli C_4H_{10} transformați în CH_4 și C_3H_6, b moli C_4H_{10} transformați în C_2H_6 și C_2H_4; d moli C_4H_{10} transformați în C_4H_8 și H_2 și e moli C_4H_{10} netransformați.

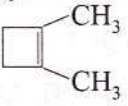
$$\begin{cases} 2a+2b+2d+e=9 \\ d=0,75 \\ a+b+d+e=5 \\ x+2b+4d+4e=11,5 \end{cases}$$

a=2 moli; b=1,25 moli; d=0,75 moli; e=1 mol; 20% C_4H_{10} netransformat.

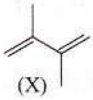
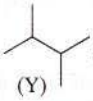
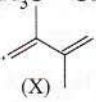
5. b) A: ciclohexan, B: metilciclopentan, C: ciclohexenă; D, E, F, G: metilenciclopentan, 1-metilciclopentenă, 3-metilciclopentenă, 4-metilciclopentenă; **c)** Metilenciclopentanul formează 1-hidroximetil-1-ciclopentanol, ciclopentanonă și CH_2O; 1-metilciclopentena formează 1-metil-1,2-ciclopentandiol și 5-oxo-hexanal; 3-metilciclopentena formează 3-metil-1,2-ciclopentandiol și 2-metilpentandial; 4-metilciclopentena formează 4-metil-1,2-ciclopentandiol și 3-metilpentandial.

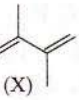
6. $n = \frac{pV}{RT} = 2$ moli H_2; x - hidrocarbură aciclică; n=2 moli $H_2 \Rightarrow$ X are formula moleculară C_nH_{2n-2}, N.E.=2;

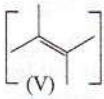
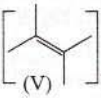
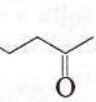
$C_nH_{2n-2}(X) + 2H_2 \rightarrow C_2H_{2n+2}$ (Y), $M_Y = M_X + \frac{4,878}{100}M_X \Rightarrow 14n+2 = \frac{104,878}{100}(14n-2) \Rightarrow n = 6$

; $C_6H_{10} + 2[H] \xrightarrow{Na(Hg)/R-OH}$ z $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4}$ U; nX → V $\xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4}$ T;  $\xrightarrow[KMnO_4/H_2SO_4]{+2[O]}$

$H_3C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$. T este 2,5-hexandiona ⇒ V este: $\left[CH_2-\underset{H_3C}{\overset{}{C}}=\underset{}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2\right]_n$.

 (X) $+2H_2 \xrightarrow{Ni}$  (Y). Rezultă că X este 2,3-dimetil-1,3-butadiena.  (X) $+2[H] \xrightarrow{Na(Hg)/R-OH}$

(Z) $\xrightarrow[K_2Cr_2O_7/H^+]{+2[O]} 2$ $\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>\!C=O$ (U). Z este 2,3-dimetil-2-butenă. U este propanona. n  (X) →

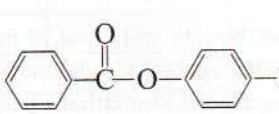
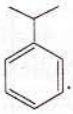
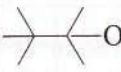
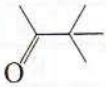
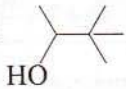
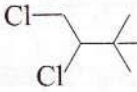
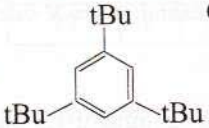
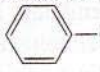
 (V) $_n$. V este poli-2,3-dimetil-1,3-butadienă. (1)  (V) $_n$ $+2n[O] \xrightarrow{KMnO_4/H_2SO_4}$ n  (T).

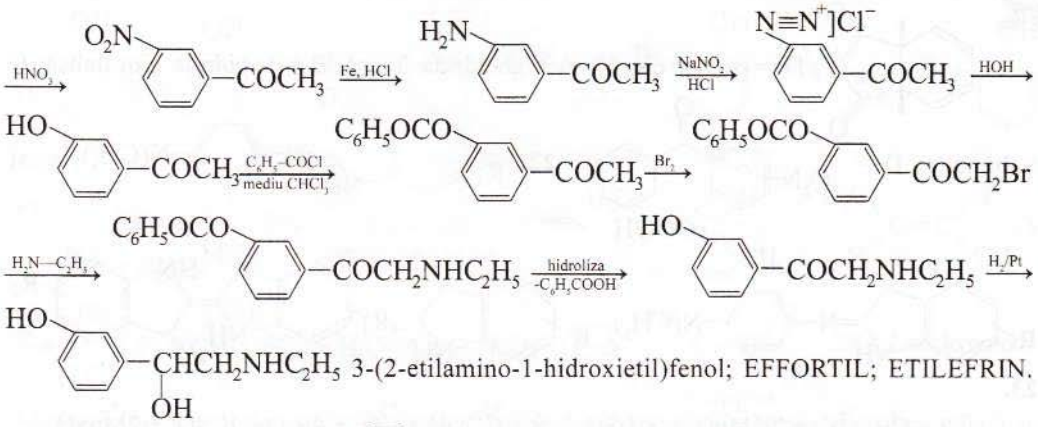
(2) $2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5[O]$. Pentru a oxida 16,4 g compus V, din ecuația (1) rezultă: x=0,4 moli [O]. Din ecuația (2) pentru x=0,4 moli [O] rezultă y=0,16 moli $KMnO_4 = n_d$. $V_s = \frac{n_d}{C_M} = 0,32$L soluția $KMnO_4$ 0,5M. **7.** C: $C_{13}H_{10}O$; A - benzen, B - clorură de benzoil, C - difenilcetona (benzofenona), D - etena, E - etilbenzen, F - 1-cloro-1-feniletan, G - 1,1-difeniletan, K-1,1-difenileten. **8.** a) fenol → terțbutil-fenol → 4-terțbutil-ciclohexanol → 4-terțbutil-ciclohexena; b) cis - oxidare Baeyer; trans - epoxidare cu peracid, adiție apă; c) extracție proton din poziția α față de grupa carbonil, formare ion enolat, reformare aldehida în poziție

ecuatorială, mai stabilă. **9.** n+m+q=12, n, m, q reprezintă numărul de atomi de carbon din fiecare alchină. Numărul de moli din fiecare alchină = 4 moli. Cele trei alchine: propina, 2-butina, 2-pentina. **10.** a) $CH_3-\underset{Br}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2)_2-CH_3 \xrightarrow[-HBr]{HO^-/alcool} CH_3-CH=\underset{CH_3}{C}-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2)_2-CH_3$

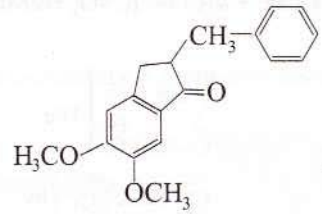
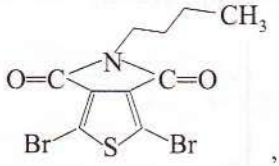
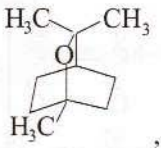
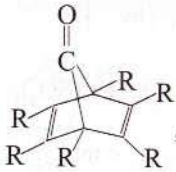
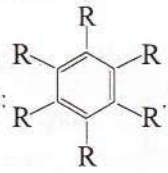
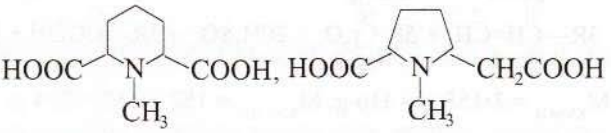
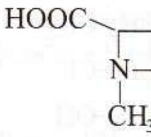
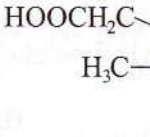
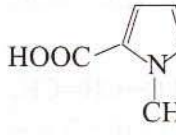
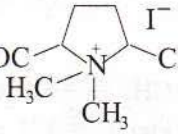
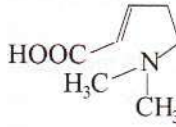
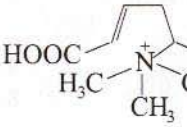
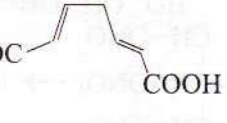
$\xrightarrow[-K_2Cr_2O_7,\ H_2SO_4]{+3[O]} H_3C-COOH + O=\underset{H_3C}{C}-\underset{CH_3}{CH}-(CH_2)_2-CH_3$; $O=\underset{H_3C}{C}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{+H_2}$

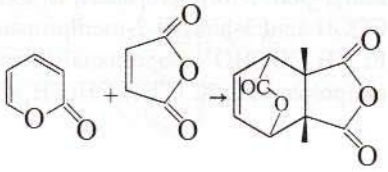
$CH-\underset{HO}{CH}-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH=\underset{CH_3}{C}-CH_2-CH_2-CH_3$. b) $2CH_4 \xrightarrow[-3H_2]{} HC\equiv CH$

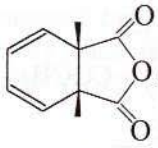
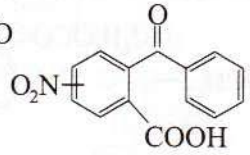
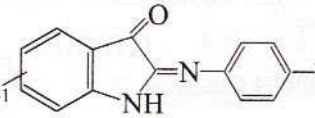
$\xrightarrow[t°C]{2Na} Na^{+-}:C\equiv C:^-Na^+ \xrightarrow[-2NaCl]{+2CH_3Cl} CH_3-C\equiv C-CH_3 \xrightarrow[KMnO_4/HO^-]{2[O]} CH_3-\underset{O}{\overset{}{C}}-\underset{O}{\overset{}{C}}-CH_3$. **11.** a) A: H_3C-CO, H_3C, $-NO_2$; b) B:  ; c) C:  . **12.** M=84; n $KMnO_4$=0,12 moli; n alchenă=0,15moli; 5 moli alchenă reacționează cu 4 moli $KMnO_4$; 2 atomi de carbon cedează 4 electroni. Alchena este: 2,3-dimetil-2-butenă. a) A: C_6H_{12}; 2,3-dimetil-2-butenă ; b) B: 2,3-dimetil-2,3-butandiol  ; C: 3,3-dimetilbutanonă  ; D: 3,3-dimetil-2-butanol  ; E: 3-cloro-2,2-dimetilbutan ; F: 3,3-dimetil-1-butenă ; G: 1,2-dicloro-3,3-dimetilbutan  ; H: 3,3-dimetil-1-butină ; $C_{18}H_{30}$; 1,3,5-triterț-butilbenzen  **13.** Amestecul B: 3 moli cetonă $C_nH_{2n}O$ și un mol cetonă $C_mH_{2m}O$. Amestecul A: 3 moli alchina C_nH_{2n-2} și un mol alchina C_mH_{2m-2}; $3xC_aH_{2a-2} + H_2O \rightarrow 3xC_aH_{2a}O$; $xC_bH_{2b-2} + H_2O \rightarrow 3xC_bH_{2b}O$; 42a + 14b / 42a-6 + 14b - b = 1,046; pentru a=3, b=4; 3a+b = 13; a=3; b= 4, X = acetonă; Y = butanonă. **14.** M=832; glicerida: $C_3H_5O_3(CO(CH_2)_{14}CH_3)_x(CO(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3)_y$, 58=14x+y; pentru x=4, y=2; dipalmitostearina; raportul molar palmitat de sodiu : stearat de sodiu = 2:1. Masă săpun hidratat: 939,189 g. b) m_{sNaOH} utilizat = 800 g; m fază apoasă = $m_{sol.\ exces} + m_{sol.\ NaCl} - m_{apă\ săpun} - m_{glicerină}$; masa fazei apoase = 1192,169 g; $c_{glicerinei}$ = 7,717%. c) număr legături duble: $0,12xN_A$. **15.** a) 1000cm³ soluție apoasă are masa 1045 g. $2CH_3COOH + Ca(OH)_2 = (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$; $m_{acid\ acetic}$ = 104,5443 g; amestecul conține acetonă și metanol = 26,125 distilat + $CaCl_2 \rightarrow CaCl_2 \cdot nCH_3OH$. Substanța evaporată are masa moleculară: n=pV/RT = (1atm•2,61 dm³)/(0,082L•atm/mol•K•353K) = 0,09 mol. M = m/n=5,225 g/0,09 mol = 58 g/mol, deci este acetona. Substanța cristalină conține metanol $CaCl_2 \cdot nCH_3OH$; masa metanolului: (26,125-5,225)g = 20,90g, adică 0,6531 moli. Metanol 2%, acetonă 0,5%, acidul acetic este 10%. b) Masa de clorură de calciu hidratată: (39,024-20,90)g = 18,124g, adică 0,16327 moli. $CaCl_2 \cdot 4CH_3OH$. **16.**  $-COCH_3$

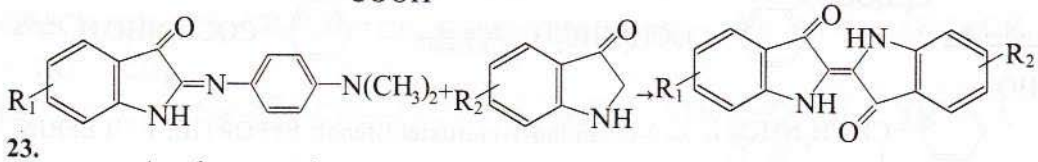


3-(2-etilamino-1-hidroxietil)fenol; EFFORTIL; ETILEFRIN.

17. A:  , B:  , C:  , D:  , E:  . **18.** a)  ,  ,  ; b) Structura reală  ; c) Fiecare structură A:  , B:  , C:  , D: 

d) 3 izomeri (ZZ, EE și EZ). **19.** a $o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 + 3aO_2 \rightarrow a\ o\text{-}C_6H_4(C_2O_3)_3 + 3aH_2O$; b $o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 + 8bO_2 \rightarrow bC_4H_2O_3 + 5bH_2O + 4bCO_2$; d $o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 \rightarrow d\ o\text{-}C_6H_4(CH_3)_2$, $d=n_{\text{anhidrida maleică}} = 2$ kmoli, $a/a + 2 + d = 7/10$; $a + 2/a + 2 + d = 0,9$; $a = 7$ kmoli; $d = 1$ kmol. a) 7kmoli anhidridă ftalică; b) 1 kmol o-xilen nereacționat; c) $V_{O_2} = 806,4\ m^3$. **20.** 

→  , D = izomer cis. **21.** A = anhidridă ftalică; B = anhidrida nitroftalică; C = benzen; D =  . **22.**  apoi



23.

$$R-\overset{-1}{C}H=\overset{-2}{C}H_2 + 2K\overset{+7}{M}nO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow R-\overset{+3}{C}OOH + \overset{+4}{C}O_2 + 4H_2O + K_2SO_4 + 2\overset{+2}{M}nSO_4$$

(1 mol; 2·158g)

$\overset{-1}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{+3}{C}$ | $\overset{-2}{C} \xrightarrow{-6e^-} \overset{+4}{C}$ | 10e⁻ | 1

$\overset{+7}{Mn} \xrightarrow{+5e^-} \overset{+2}{Mn}$ | 5e⁻ | 2

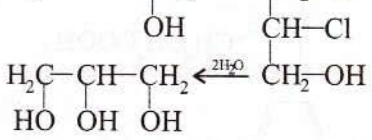
$\overset{-1}{C} \xrightarrow{-4e^-} \overset{+3}{C}$ | $\overset{-2}{C} \xrightarrow{-6e^-} \overset{+4}{C}$ | 10e⁻ | 3

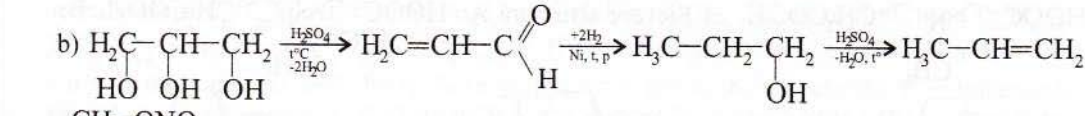
$\overset{+6}{Cr_2} \xrightarrow{+6e^-} 2\overset{+3}{Cr}$ | 6e⁻ | 5

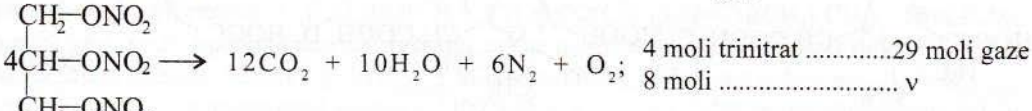
$$3R-\overset{-1}{C}H=\overset{-2}{C}H_2 + 5K_2\overset{+6}{C}r_2O_7 + 20H_2SO_4 \rightarrow 3R-\overset{+3}{C}OOH + 3\overset{+4}{C}O_2 + 23H_2O + 5K_2SO_4 + 5\overset{+3}{C}r_2(SO_4)_3$$

(3 moli; 1 mol; 5·294g; x g)

$M_{KMnO4} = 2 \cdot 158\ g = 316\ g,\ M_{K2Cr2O7} = 182 + 112 = 294\ g;\ x = \frac{5 \cdot 294}{3} = 490g \Rightarrow m_{KMnO4} < m_{K2Cr2O7}$

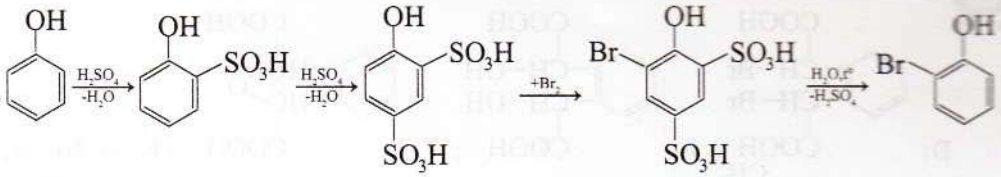
24. a) $H_2C=CH-CH_3 \xrightarrow[500°C,\ -HCl]{+Cl_2} H_2C=CH-CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{HOH} H_2C=CH-CH_2OH \xrightarrow{+Cl_2}$  ;

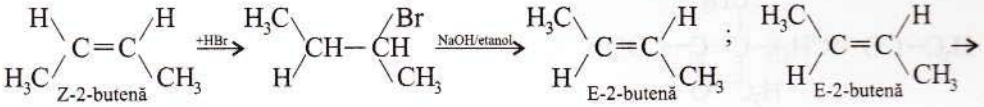
b) 

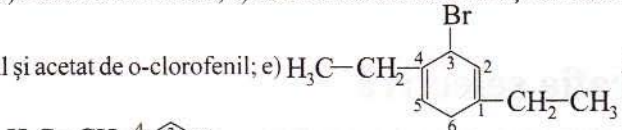
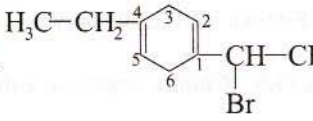
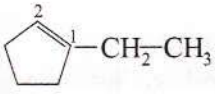
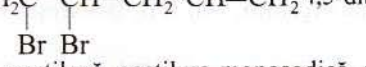


$4CH_2(ONO_2)-CH(ONO_2)-CH_2(ONO_2) \longrightarrow 12CO_2 + 10H_2O + 6N_2 + O_2$; 4 moli trinitrat .....29 moli gaze; 8 moli ..... ν

$\Rightarrow \nu = \frac{8 \cdot 29}{4} = 58 moli$ $PV = \nu RT \Rightarrow V = \frac{\nu RT}{p} \Rightarrow V = 475,6L$. **25.** A: Cl—$CH_2$—$CH(CH_3)$—COOH acid 3-cloro-2-metil-propanoic; B: $CH_3COCHCl_2$ 1,1-dicloro-propanonă; C: HO—CH_2—$CH(CH_3)$—COOH acid 3-hidroxi-2-metilpropanoic; D: HOOC—$CH(CH_3)$—COOH acid metilpropandioic; E: CH_3COCHO cetopropanal (2-oxo-propanal); F: $CH_3COCOOH$ acid cetopropanoic (ac. 2-oxopropanoic); X: $ClCH_2CH(CH_3)CH=C(CH_3)CHCl_2$ 1,1,5-tricloro-2,4-dimetil-2-pentenă.

26. 

27. 

28. a) 1-triclorometil-3-izopropilbenzen; b) cloro-trifenilmetan; c) benzoat de o-bromofenil și benzoat de p-bromofenil; d) acetat de o-clorofenil și acetat de o-clorofenil; e)  3-bromo-1,4-dietil-1,4-ciclohexadienă,  1-(1'-bromoetil)-4-etil-1,4-ciclohexadienă; f)  1-etilciclopentenă; g)  4,5-dibromo-1-pentenă. **29.**

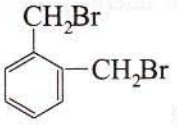
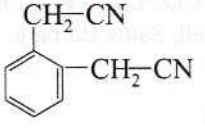
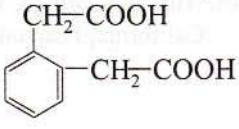
a) clorurare, sulfonare, nitrare; b) metan, acetilenă, acetilura monosodică, propina, trimerizare; c) 2 moli bromura de benzil în alchilare intermoleculară; d) $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$;

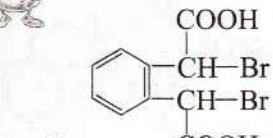
$HC{\equiv}CH + Na \xrightarrow[-1/2H_2]{150^\circ C} HC{\equiv}C^-Na^+ \xrightarrow[-NaCl]{+H_3C-Cl} HC{\equiv}C{-}CH_3$, $HC{\equiv}C{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} H_3C{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$

$HC{\equiv}C{-}CH_3 \xrightarrow[Pd/Pb^{2+}]{+H_2} H_2C{=}CH{-}CH_3 \ldots. \rightarrow H_2C(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH) \xrightarrow[-2H_2O]{H_2SO_4} H_2C{=}CH{-}C(=O)H \xrightarrow[-2Ag\ -4NH_3\ -H_2O]{+2[Ag(NH_3)_2]OH}$

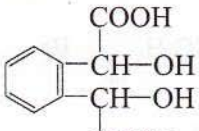
$\rightarrow H_2C{=}CH{-}C(=O)OH$; $H_2C{=}CH{-}C(=O)OH + HO{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH_3){-}CH_3 \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2C{=}CH{-}C(=O)O{-}C(CH_3)(CH_2{-}CH_3){-}CH_3$

$H_3C{-}CH_2{-}Cl \xrightarrow[eter]{+Mg} H_3C{-}CH_2{-}MgCl \xrightarrow{+O=C(CH_3)_2} H_3C{-}CH_2{-}C(OMgCl)(CH_3){-}CH_3 \xrightarrow[+H_2O]{-MgCl(OH)} H_3C{-}CH_2{-}C(OH)(CH_3){-}CH_3$

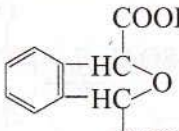
30. A:  ; B:  ; C:  ;



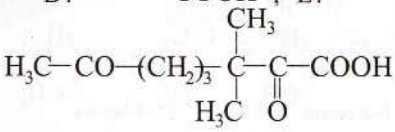
D:



E:

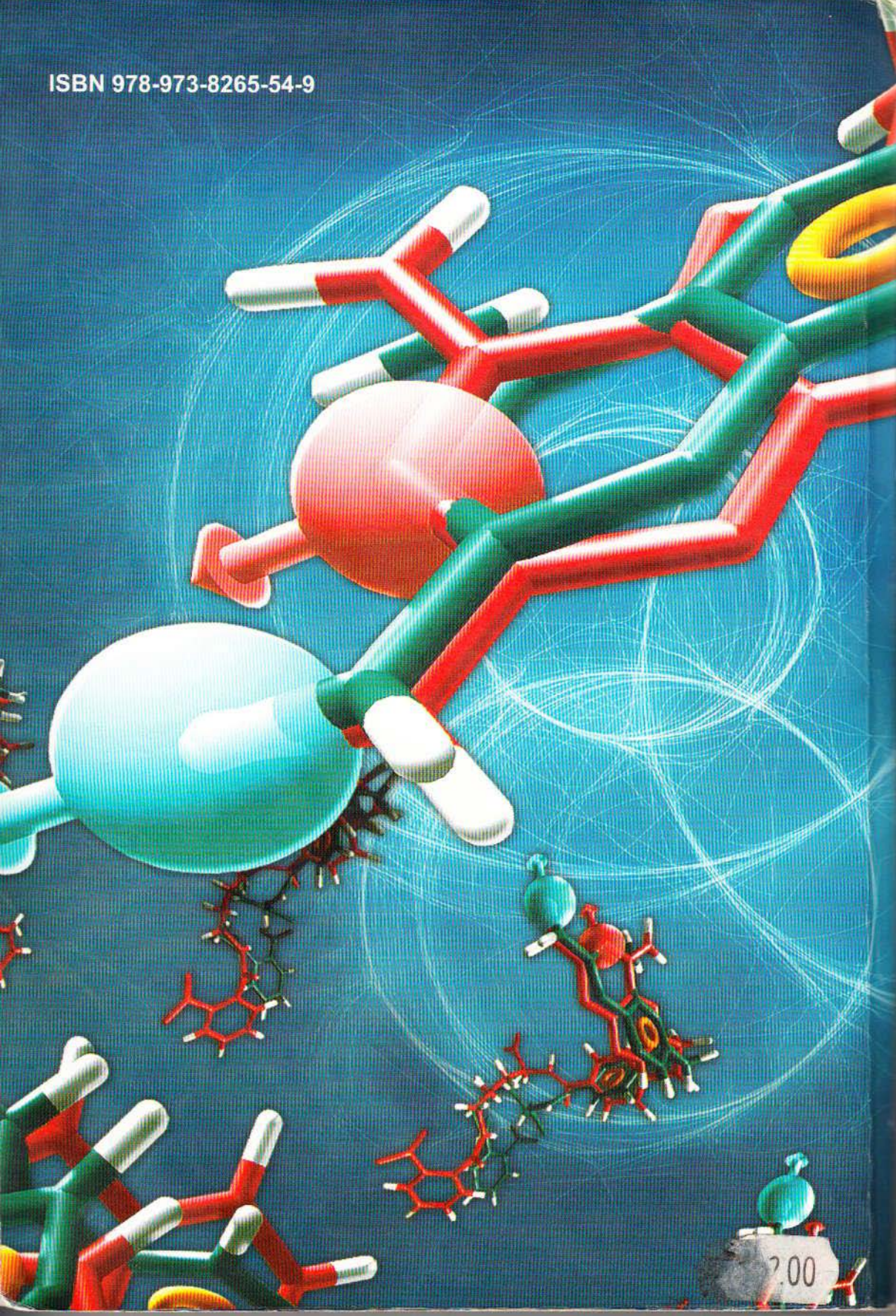


F:



31. a) NE=6; b)

Bibliografie selectivă

1. Nenițescu, C.D. Chimie organică vol. I și II. Ediția a VIII-a, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1980.
2. Hendrickson, J.B., Cram, D.J., Hamomond, G.S., Chimie organică, Editura Științifică și Enciclopedică, 1976.
3. Cornea, F., Chimie organică, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1983.
4. Avram, M., Chimie organică, vol. I, II, București, Editura Academiei Republicii Socialiste România, 1983.
5. Blaga, A., Popescu, M., Stroescu, M., Tehnologie chimică generală și procese tip, București, Editura Didactică și Pedagogică, 1983.
6. Albu, C. Brezeanu, M., Mică enciclopedie de chimie, București, Editura Enciclopedică Română, 1974.
7. Academia Republicii Socialiste România, Secția de științe chimice, Colectivul de nomenclatură chimică, Nomenclatură chimică organică, București, Editura Republicii Socialiste România, 1986.
8. Ciocic, A., Vlăsceanu, N., Lucrări practice de chimie organică pentru liceu, Craiova, Ed. Scrisul Românesc, 1983.
9. Roșca, S., Introducere în chimia organică, București, Editura Fast Print, 1997.
10. Cercasov, C., Baciu, I., Ciobanu, A., Nicolae, A., Popa, E., Zăvoianu, D., Chimie organică pentru perfecționarea profesorilor, Editura Universității din București, 2000.
11. Cuiban, F., Bolocan, I., Barbu, H., Chimie organică modernă, Editura Universității din Ploiești, 2004.
12. Rosetti - Colțoiu M., Mitrea N., Biochimie, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1985.
13. Mohora, M, Biochimie medicală, Editura Niculescu, București, 2004.
14. Yurkanis Bruice, P. Organic Chemistry, Pearson Education International University of California, Pearson Printice Hall, Santa Barbara, 2007.

ISBN 978-973-8265-54-9